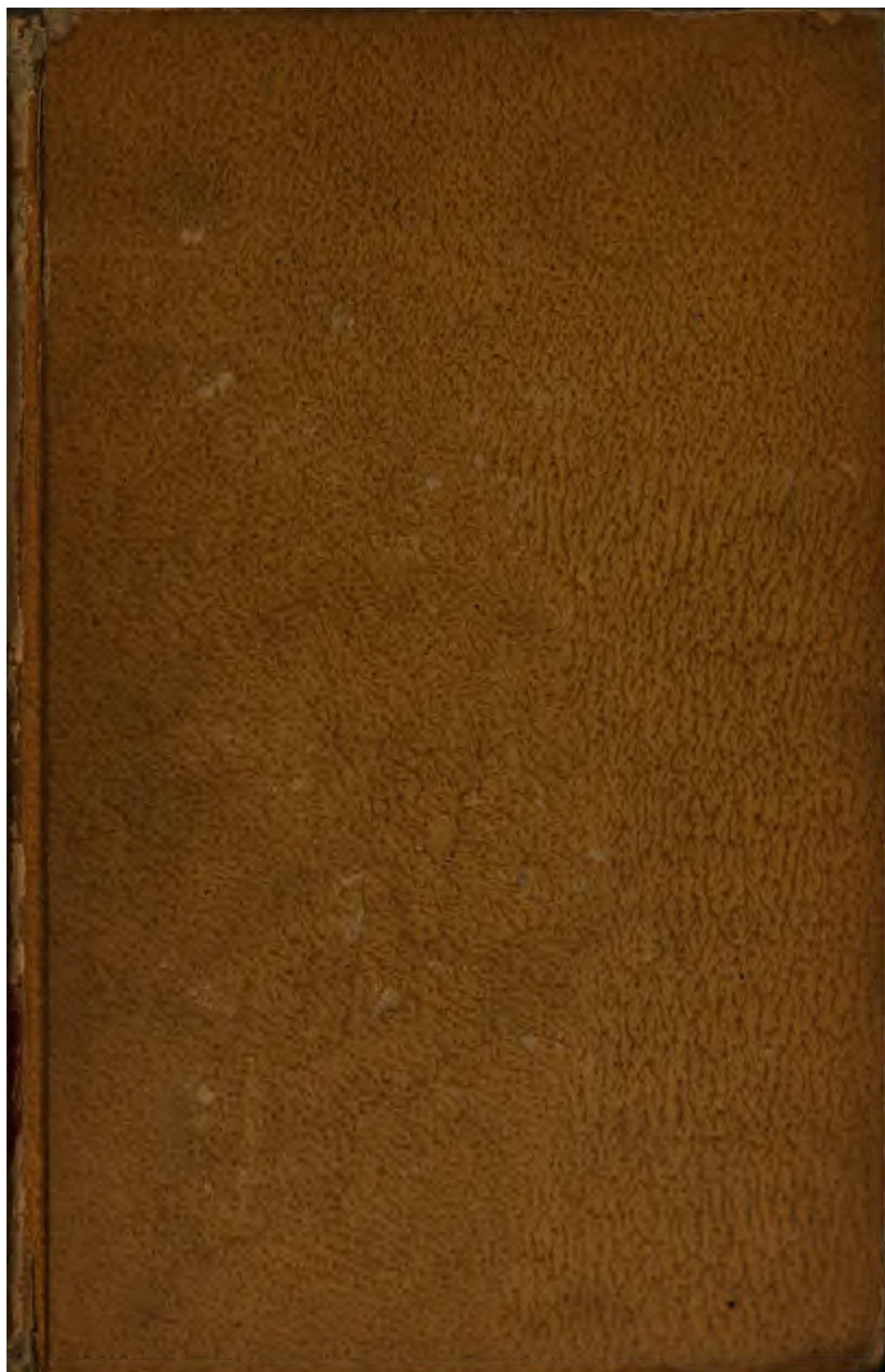
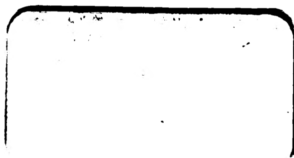





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1847.

Siebenundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1848.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Allgemeine chemisch-physikalische Verhältnisse. Wärme, Entwickelung derselben beim Verbrennen der Körper.

Über die ungleiche relative Quantität von Wärme, welche sich bei dem Verbrennen verschiedener Körper entwickelt, führte ich im vorigen Jahresberichte, S. 23, die Untersuchungen von Grassi und einige wenige Resultate von Fabre und Silbermann an. Die letzteren haben ihre Untersuchungen weiter fortgesetzt und darüber der französischen Academie der Wissenschaften eine Reihe von Abhandlungen eingereicht, welche im Druck noch nicht mitgetheilt worden sind. Ein Auszug daraus gibt folgende, hier bemerkenswerthe Resultate.

1. Ein Gramm Wasserstoff entwickelt beim Verbrennen 34188 Wärme-Einheiten. Grassi hatte 34660 und Dulong fast dieselbe Quantität erhalten.

2. Kohle, Holzkohle und Zuckerkohle entwickelte, wenn 1 Gramm zu Kohlensäure verbrannte, nach einer Mittelzahl von 5 fast übereinstimmenden Versuchen 8086,2 Wärme-Einheiten; aber wenn die Kohle zu Kohlenoxydgas verbrannte, nur 2480,62. Ein Gramm Kohlenoxyd entwickelte beim Verbrennen zu Kohlensäure 2402,7 W. E. Aber Diamant und Graphit, natürlicher sowohl als auch beim Gusseisenschmelzen hervorgebrachter, gaben höchstens, wie im vori-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 215.

gen Jahresberichte angeführt wurde, der erstere 7879 und die letzteren 7827. Ist dieser Unterschied durch einen Wasserstoffgehalt in der Kohle entstanden? Um dieses auszumitteln, wurde die Kohle mit Wasser und Säuren ausgelaugt und in Chlorgas geglüht, um allen Wasserstoff auszuziehen. „Aber sie behielt ihr Vermögen, beim Verbrennen dieselbe Quantität von Wärme zu entwickeln, wie vorher, wo sie in einer Temperatur von 1000° verkohlt und dann lange Zeit weiss geglüht worden war. Sie schliessen daraus, dass die Kohle in diesem Zustande keinen Wasserstoff enthält. Der Schluss kann eben sowohl richtig als auch unrichtig sein, weil es nicht so entschieden ist, dass ein Supercarburetum von Wasserstoff diesen an Chlor, wenn man es darin glüht, abgibt, nicht einmal dass es davon an Sauerstoff mehr abgibt, als die Quantität, womit der Theil von Kohle, welcher verbrannt wurde, verbunden war. Es muss also noch als unentschieden angesehen werden, ob dieses Resultat von dem ungleichen allotropischen Zustande der Kohle herrührt, oder von einer Portion Wasserstoff, was leicht zu entdecken ist, wenn man die Kohle in Sauerstoff verbrennt, und das Wasser, wenn es dabei hervorgebracht wird, aufsammelt. Kohle von organischen Stoffen enthält ausserdem eine gewisse, in Säuren nicht lösliche Quantität von den Stoffen, welche beim völligen Verbrennen die Asche bilden [1]. Aber diese dürften hierbei nicht bemerkenswerth einwirken, da die Zuckerkohle, welche sie nicht enthalten darf, ein gleiches Resultat gibt.

3. Kohlenwasserstoffgas in Minimum = CH^4 gab auf 1 Gramm 13158 W. E. Nimmt man an, dass

---

1) Meine Forelänsingar i Djurkemien, D. 2. S. XXII.

der Wasserstoff darin dieselbe Anzahl von Wärme-Einheiten, wie beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas, entwickelt hat, und berechnet danach, wie viel 1 Gramm von der Kohle dann gegeben hat, so erhält man nicht mehr als 5953, 6 W. E. Demnach hat also bei der Bildung dieser Verbindung eine vorhergehende Entwickelung von Wärme stattgefunden, welche nun die Quantität vermindert hat, welche bei ihrer Verbrennung erhalten wird. Die im vorigen Jahresberichte, S. 24, nach Grassi angeführte Zahl gab nur 7945,8, also kaum mehr als die Hälfte. Hier kommt viel darauf an, wer die Verbindung CH^4 am freiesten von Wasserstoffgas gehabt hat, ein Umstand, der von grosser Wichtigkeit ist, welcher aber sehr schwer erreicht werden kann.

Elaylgas (ölbildendes Gas) dagegen gab 11900 W. Einheiten. Grassi fand 10756. Fabre und Silbermann fanden bei Berechnung ihres Resultats, dass Kohlenstoff und Wasserstoff hier dieselbe Quantität von Wärme gegeben hatten, wie jeder für sich, nämlich 1 Gramm Kohle hatte 8083,5 W. E. gegeben.

4. Sie haben mehrere flüchtige organische Körper, besonders aus der Klasse der Alkohol- und Aetherarten, worunter viele isomerische vorkommen, verbrannt und die Entwickelung von Wärme dabei bestimmt, und haben dabei gefunden, dass die Verbindungsart bedeutend auf die entwickelte Quantität von Wärme einwirkt, so dass isomerische Körper von ungleicher Art eine ungleiche Anzahl von Wärme-Einheiten entwickeln; wasserhaltige Essigsäure z. B. gab 3405 W. E., während das damit isomerische ameisensaure Methyloxyd dagegen 4197 gab, beide sind nämlich $= C^4H^8O^4$, aber in der ersteren sind Wasserstoff und Sauerstoff schon vorher zu Wasser ver-

einigt, in dem letzteren dagegen noch nicht, wonach sich das Resultat a priori voraussehen lässt. Untersuchungen dieser Art, sind von der grössten theoretischen Wichtigkeit und können zu höchst wichtigen Resultaten führen. Ich hoffe daher, dass ich in Zukunft wieder darauf werde zurückkommen können, wenn Fabre's und Silbermann's Arbeit ausführlich mitgetheilt sein wird.

5. Kohle, welche in Stickoxydulgas zu Kohlensäure verbrennt [1]), zeigt allerdings eine weniger lebhafte Verbrennung, als im Sauerstoffgas, aber sie entwickelt viel mehr Wärme, bis zu 10841 Wärme-Einheiten. Fabre und Silbermann leiten dieses davon her, dass das Stickoxydulgas, welches aus 2 Volumen Stickgas und 1 Volum Sauerstoffgas besteht, condensirt von 3 zu 2 Vol., das Sauerstoffgas also von 1 zu 2 Vol. ausgedehnt enthält, und kommen dadurch veranlasst auf ein theoretisches Raisonnement über ein Dedoublement des Molécules, was sie durch die Ursache dieser grösseren Wärme-Entwickelung darzulegen suchen, indem sie es durch einen Versuch unterstützen, welcher zeigt, dass Kohle, wenn sie auf Kosten von Silberoxyd zu Kohlensäure verbrennt, eben so viel Wärme entwickelt, wie in Sauerstoffgas. Dieses Verhalten würde aber voraussetzen, dass sich bei der Vereinigung des Silbers mit Sauerstoff keine Wärme entwickele. Daher nehmen sie an, dass in dem Silberoxyd eine eben so beschaffene Halbirung vorkomme, und dass das, was wir 1 Atom Silberoxyd nennen, aus 2 halben (dedoublés) Atomen Silber und 2 halben Atomen Sauerstoff bestehe, bei deren Halbirung eine hinrei-

---

1) L'Institut, Nro 654, p. 242.

chende Menge von Wärme gebunden werde, um bei der Vereinigung Wärme zu entwickeln, und dennoch einen solchen Ueberschuss davon zurückzuhalten, dass die Kohle beim Verbrennen auf Kosten des Silberoxyds eben so viel Wärme entwickelt, wie im Sauerstoffgas. Diese Erklärungsweise gehört ganz zu denen, welche so oft gemacht werden, wenn man nothwendig erklären will, was noch nicht erklärt werden kann. Die wichtige Beobachtung, welche dadurch erklärt werden würde, gehört nämlich zu einem noch geheimnissvollen Räthsel, wozu wir den Schlüssel nicht gefunden haben, nämlich zu den heftigen Wärme-Entwickelungen, welche stattfinden, wenn sich der Stickstoff von seinen Verbindungen mit Sauerstoff, Salzbildern und Metallen trennt.

6. Ein Gramm Schwefel bringt bei seiner Verbrennung dieselbe Quantität Wärme hervor, in welcher von seinen 3 allotropischen Modificationen man ihn auch anwendet, nämlich 2213,8 bis 2229, 5 W. E. Dies ist jedoch eine nothwendige Folge davon, dass er schon bei einer niedrigeren Temperatur in die dritte übergeht, als zur Verbrennung erforderlich ist.

Kohlensulfid gibt, wenn es zu Kohlensäure und zu schwefliger Säure verbrennt, von 1 Gramm 3400,4 Wärme-Einheiten, welche 255,1 W. E. mehr ausmachen, als beide Bestandtheile für sich verbrannt hervorbringen würden. Dies kann leicht eine Folge davon sein, dass der Schwefel vor der Vereinigung mit Sauerstoff nicht aus der a Modification übergeht.

Abria [1]) hat gefunden, dass Wasserstoff, wenn er sich mit Chlor zu Salzsäuregas vereinigt, von 1 Liter von jedem Gas, bei 0° und $0^m,76$ Barometerhöhe,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 167.

nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen 2151 Wärme-Einheiten hervorbringt. Dieses Gas bringt bei der Condensation durch Wasser noch ferner 1304 also zusammen 3455 Wärme-Einheiten hervor. Ein Liter Wasserstoffgas bringt beim Verbrennen zu Wasser 2629 W. E. hervor, wobei das Wasser als Wassergas supponirt ist. Folglich entwickelt sich bei der Vereinigung mit Chlor nur 0,8 so viel Wärme, wie mit Sauerstoff.

1 Gramm Phosphor bringt bei der Vereinigung mit Chlor zu Phosphorsuperchlorid 3199, aber mit Sauerstoffgas zu wasserfreier Phosphorsäure 5669 Wärme-Einheiten hervor.

Sieden. Ursache, warum es stossend wird.

Donny[1]) hat sehr wichtige Versuche über die Phänomene mitgetheilt, welche beim Sieden stattfinden und welche sie von einer ganz neuen Seite darstellen. Er hatte eine neue und verbesserte Construction der Luftpumpe erfunden, und wollte ein empfindlicheres Maass für den in dem Recipienten wirkenden Luftdruck erhalten, als mit dem Quecksilber-Manometer gewonnen wird. Für diesen Zweck wandte er Schwefelsäure anstatt Quecksilber, an. So lange dies lufthaltig war, theilte sie sich in dem Rohre, so dass sie mit Luft abwechselnde Schichten bildete. Nun kochte er die Luft aus, und von diesem Augenblick fiel die Schwefelsäure nicht in dem Probeschenkel selbst wenn die Höhe der Säure 1m,30 ausmachte.

Es schien klar zu sein, dass dieses Verhalten von der wechselseitigen Adhaesion der Säure-Theilchen abhänge, und dass diese also grösser sein müsse als man aus dem gewöhnlichen Versuche zur Bestim

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 167.

rung der Adhaesion flüssiger Körper geschlossen hat. Dieser besteht nämlich darin, dass man das Gewicht bestimmt, welches erforderlich ist, um eine ebene Platte von bestimmtem Umfange von der Oberfläche eines Liquidums abzuheben, welches damit in völlige Berührung gebracht worden ist. Er zeigte dabei, dass wenn die Platte nach und nach, aber in hinreichenden Zwischenräumen abgehoben wird, sich zwischen der Platte und der Oberfläche des flüssigen Körpers eine Säule von dem Liquidum bildet, deren Durchmesser mit der Höhe der Säule abnimmt, bis sie zuletzt in der Mitte durchreisst. Diess kann also keinen Begriff von der wahren Zusammenhangskraft zwischen den Theilen der Flüssigkeit geben.

Was bei seinen Versuchen mit der lufthaltigen Schwefelsäure stattfand, schien zu einer anderen Ansicht über das Sieden zu führen. So lange eine Flüssigkeit, welche siedet, Luft enthält, verändert die Entwickelung der Luft den Zusammenhang der Flüssigkeit, und die Dampfbildung geschieht in Luftblasen, welche mannichfach dadurch zerstört werden. Um zu untersuchen, wie sich ein so völlig luftfreies Wasser, als es erhalten werden kann, im Sieden verhalten würde, verfertigte er einen sogenannten Wasserhammer, dessen langer, unten zugeblasener Schenkel 8 Millimeter im Durchmesser hatte, und welcher nach oben hin in 2 Kugeln ausgeblasen war. Der Schenkel war nach unten so gebogen, dass er, ähnlich einer Retorte, in ein erhitztes Bad eingesenkt werden konnte. Das luftfreie Wasser füllte den Schenkel bis an den Beginn der Kugeln, welche jetzt nur Wassergas enthielten. Wurde das gebogene Ende in ein Bad eingesenkt, während die Kugeln ausserhalb des Bades schwach nach unten hin geneigt waren, so

dass der gefüllte Schenkel wie ein Heber wirkte, so entstand kein Sieden bei + 100°. Darauf brachte er den Apparat in andere Bäder, welche vorher auf + 113°, + 121°, + 128° und + 132° erhitzt waren, aber in keinem trat Sieden ein, so dass also luftfreies Wasser im luftleeren Raume noch nicht bei + 132° siedet. Die Temperatur in diesem Bade, welches eine Lösung von Chlorcalcium war, wurde dann durch eine untergesetzte Lampe erhöht, so dass sie ziemlich rasch stieg. Auf einmal wurde das Wasser mit einer Art Explosion in die Kugeln geworfen. Die Temperatur war dabei in dem Bade + 138°, und die in dem Wasser schätzt er auf + 135°. Demnach hatte also die Zusammenhangskraft des Wassers im luftleeren Zustande der Verwandlung in Gas bei Wärmegraden widerstanden, welche in gewöhnlichen Fällen $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3 Atmosphären-Druck entsprechen.

Dass dabei in dem Wasserhammer kein Gegendruck die Ursache dieses Verhaltens war, legte er dadurch dar, dass er einen geraden, vorher schwach erwärmten Wasserhammer ein Stück unter der Kugel abschnitt und den mit luftfreiem Wasser fast angefüllten Schenkel über eine brennende Spirituslampe hielt. Es zeigte sich kein Merkmahl von Sieden, aber nach einigen Augenblicken wurde das Wasser mit einem Knall herausgeschleudert, verwandelt in Dampf, der die Luft umher mit Nebel erfüllte.

Donny schliesst daraus, dass Flüssigkeiten, welche kein fremdes Gas absorbirt enthalten, nur von der Oberfläche aus Gasform annehmen oder verdunsten, gleich wie dies der Fall ist mit flüchtigen festen Körpern, und dass sie im Innern zwischen ihren kleinsten Theilchen ihren Zusammenhang behalten, bis der

Wärmegrad so hoch wird, dass diese Zusammensetzung gebrochen werden kann, wobei sich dann augenblicklich eine so grosse Menge Dampf auf einmal bildet, dass die Temperatur dadurch auf einen bestimmten, für jedes verschiedene Liquidum ungleichen Grad erniedrigt wird, d. h. auf den sogenannten Siedepunkt.

Dies ist gerade das Phänomen des stossenden Siedens, welches dadurch befriedigend erklärt wird.

Hieraus folgt dann, dass die Luft, welche Flüssigkeiten enthalten und welche darin so hartnäckig inhaerirt, dass es kaum möglich ist, die letzte Spur davon zu entfernen, die Leichtigkeit ihres Siedens *dadurch befördert*, dass unendlich kleine Luftblasen den Zusammenhang unterbrechen, und dass zuletzt, *wenn die* Luft durch das Sieden völlig ausgetrieben worden ist, das Sieden stossend werden muss.

Donny hält dieses Phänomen für die häufigste Ursache der Explosionen der Dampfkessel, und er schlägt zur Vermeidung derselben vor, während des Siedens geringe Quantitäten von Luft oder noch besser von lufthaltigem Wasser einzupressen.

Bei dieser Gelegenheit muss jedoch daran erinnert werden, dass schon Magnus bei seinen vortrefflichen *Untersuchungen* über die Tension des Wassers (*Jahresb.* 1846, S. 14) ebenfalls zu demselben Resultat gekommen ist, wie Donny, dass nämlich die Cohaesion des luftfreien Wassers dasselbe so zusammenhält, dass es nicht eher als in einer über + 100° liegenden Temperatur siedet, wobei denn ein grosser Theil davon auf einmal mit explosionsähnlicher Heftigkeit in Dampf verwandelt wird.

Gefrieren des Wassers im luftleeren Raume.

Lawrence Smith[1]) hat darauf aufmerksam ge-

1) Chem. Gaz. Nr. 83, p. 134.

macht, einen wie grossen Einfluss die geringe wärmeleitende Eigenschaft des Gefässes auf die Hervorbringung von Eis im luftleeren Raume hat. Ein Uhrglas wurde durch die Flamme einer Lampe berust, so dass es inwendig schwarz war; dann wurden 10 Tropfen Wasser darauf gebracht, welche nun darauf ruheten, ohne den Rus zu benetzen. In Zeit von 4 Minuten waren sie im luftleeren Raume zu Eis erstarrt, ohne dass es erforderlich war, irgend einen Körper zur Condensirung des Wassergases mit hineinzustellen, sondern nur durch Auspumpen. Dies glückte nicht, wenn das Wasser auf einem reinen Uhrglase eingesetzt wurde. Berust man eine Aushöhlung in einem Korke auf dieselbe Weise, so kann man in weniger als in 4 Minuten eine Unze Wasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure in Eis verwandeln.

Elektricität. Leitungsvermögen fester und flüssiger Körper.

E. Becquerel [1]) hat eine wichtige Arbeit über das Leitungsvermögen der Elektricität fester und flüssiger Körper ausgeführt. Wiewohl diese Arbeit gänzlich in das Bereich der eigentlichen Physik gehört, so will ich hier doch einige von seinen Resultaten mittheilen.

Das Leitungsvermögen der folgenden Metalle verhält sich wechselseitig, verglichen mit dem des reinen Silbers, bei 0° = 100 genommen, wie die hier folgende Tabelle ausweist:

1) Ann. de Ch. et Phys. XVII, 242.

Metalle.	Leitungsvermögen bei 0°.	Leitungsvermögen bei + 100°, verglichen mit dem des Silbers bei 0°.	Leitungsvermögen bei + 100°, verglichen mit dem des Silbers bei + 100°.
Reines Silber	100	71,316	100
Reines Kupfer, geglüht	91,517	64,919	91,030
Reines Gold	64,960	48,489	67,992
Cadmium	24,579	17,506	24,547
Zink	24,063	17,596	24,673
Zinn	14,014	8,657	12,139
Eisen, geglüht	12.350	8,387	11,760
Blei	8,277	5,761	8,078
Platin, geglüht	7,933	6,688	9,378
Quecksilber, destillirt	1,7387	1,5749	2,2083

Diese Resultate legen dar, was schon vorher im Allgemeinen bekannt war, dass das Leitungsvermögen der Metalle mit einer steigenden Temperatur abnimmt, dass aber dies nicht für alle Metalle in einem gleichen Verhältnisse stattfindet, sondern in einem für jedes Metall eigenthümlichen. Geglühete und dann wieder erkaltete Metalle leiten besser, als nach dem Schmieden oder Auswalzen. Aber selbst zwischen diesen beiden Zuständen ist das Verhältniss für jedes Metall verschieden.

Das Leitungsvermögen der Salzlösungen steht so weit unter dem der Metalle, dass die davon am besten leitende dennoch ungefähr 1 Million Mal weniger leitend ist, als Silber bei 0°. Ihr Leitungsvermögen steigt mit dem Wärmegrade, so dass es bei + 100° drei bis 4 Mal grösser sein kann, als bei 0°. Salze, welche nicht gar zu leicht löslich in Wasser sind, geben eine um so mehr leitende Lösung, je concentrirter diese ist, aber solche Salze, welche zerfliessen oder sonst sehr leicht löslich sind, z. B. salpetersau-

res Kupferoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd, haben ein Maximum im Leitungsvermögen bei einem gewissen Concentrationsgrade; werden die Lösungen davon concentrirter, so nimmt das Leitungsvermögen mit der Concentration ab, wodurch sie das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass man davon zwei Lösungen von ungleicher Stärke haben kann, welche genau gleich leiten. Wahrscheinlich würde dies mit allen Salzen stattfinden, wenn sie dazu hinreichend löslich wären.

Mariotti'sches Gesetz für die Zusammendrückung der Gase.

Es ist bekannt, dass sich die Luft zusammendrücken lässt, und dass Mariotte durch Versuche dargelegt hat, dass die Zusammendrückung dem Druck proportional ist. Dies hat den Namen Mariotti'sches Gesetz bekommen. Dieses Gesetz ist nachher völlig richtig angenommen worden, besonders in Betreff der beständigen Gase: Sauerstoffgas, Stickgas, atmosphärische Luft und Wasserstoffgas. Hierüber hat Regnault [1]) neue und sehr wichtige Untersuchungen angestellt, welche dieses Gesetz nicht bestätigen.

Das allgemeine Resultat seiner Versuche besteht darin, dass Sauerstoffgas, Stickgas und die atmosphärische Luft bei einem geringen Druck, d. h. bei dem von einigen Atmosphären, keine bestimmbare Abweichung von dem Gesetz zeigen, dass aber eine Abweichung bei einem nach und nach wachsenden Druck immer mehr bemerkbar wird, d. h. dass sich das Volum des Gases mehr vermindert, als dem Druck entspricht.

Das Wasserstoffgas zeigt dagegen ein entgegengesetztes Verhalten; nachdem es bei niedrigen Graden des Drucks dem Mariotti'schen Gesetz zu fol-

1) L'Institut Nr. 669., p. 358.

gen schien, fängt es bei einem höhern Druck an, sich weniger, als dem Druck entspricht, zusammenzuziehen, und seine Elasticität verhält sich darin, wie die von einer Stahlfeder.

Dieses Verhalten hat etwas Unerwartetes, und es sieht aus wie eine Ausnahme von den übrigen Gasen. *Regnault* hat jedoch versucht, eine Erklärung davon zu geben. Der Wärmegrad, worin die Zusammendrückung geschieht, hat einen grossen Einfluss bei diesen Versuchen. Geschieht die Zusammendrückung bei + 100°, so folgt die Luft nach dem Mariotti'schen Gesetze bei einem Druck, unter welchem sie bei 0° davon abweicht. Er hält es für wahrscheinlich, dass es ebenso für ein jedes Gas eine ungleich hohe Temperatur giebt, worin es sich wie das Wasserstoffgas verhält, und einem gewissen höhern Druck einen grösseren Widerstand leistet, als dem Druck entspricht, dass es aber, wenn der Druck darüber hinaus vergrössert wird, zu dem in niedrigeren Wärmegraden stattfindenden Verhältniss wieder zurückkommt, d. h. sich mehr zusammenzuziehen, als dem Druck entspricht. Der Unterschied zwischen dem Wasserstoffgas und den übrigen Gasen liegt also darin, dass diese Temperatur für das Wasserstoffgas schon bei 0° fällt, während sie dagegen für Sauerstoffgas und Stickgas viel höher ist. Es bleibt noch übrig, die Richtigkeit dieser Ansicht durch Versuche zu bestätigen.

Ungleiche Condensation zusammengesetzter Gase nach ungleichen Wärmegraden.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1846, S. 423, und 1847, S. 134, der merkwürdigen Untersuchungen von Cahours und Bineau, welche ausweisen, dass zusammengesetzte Gase bei ungleich hohen Temperaturen ihre Grundstoffe in einem ungleichen Condensa-

tions-Zustande enthalten können. Versuche dieser Art sind von Bineau[1] fortgesetzt worden, wobei er das specif. Gewicht der Gase in niedrigeren Temperaturen durch eine genaue Bestimmung ihrer Tension aufzufinden gesucht hat, wozu er ein Instrument ausdachte und zusammensetzte, welches in Zukunft zu wichtigen Aufklärungen zu führen verspricht, aber auf dessen Beschreibung ich hier nicht eingehen kann. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass das Gas von concentrirter, wasserhaltiger Essigsäure bei + 20° ein specif. Gewicht von 3,96 hat. Wenn 1 Atom wasserfreier Essigsäure, wie es nach anderen Verbindungsarten wahrscheinlich ist, 2 Volumen entspricht, so ist ihr theoretisches specif. Gewicht in Gasform = 3,5256. Ein Atom Wasser entspricht ebenfalls 2 Vol. und sein theoretisches specif. Gewicht ist dann = 0,6217. Wenn sich dann 1 Atom oder 2 Vol. von jedem vereinigt haben mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol., so ist das specif. Gewicht = 4,147, was 3,96 so nahe kommt, als man bei Versuchen von dieser Beschaffenheit erwarten kann. Im Uebrigen zeigen diese Versuche ziemlich variirende Resultate, selbst in der zweiten Zahl, so dass das specif. Gewicht unter = 20° bei einigen nicht höher als zu 3,75 ausfiel. Aber über + 30° fing es an beständig abzunehmen, bis es bekanntlich bei + 145° zu einer Condensation von 4 zu 3 Vol. überging und dann 2,765 wurde. Bei + 200° wurde es von 4 Vol. ausgemacht, so dass es also ohne alle Condensation = 2,0736 wurde.

Ich habe in mehreren der vorhergehenden Jah-

---

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVIII, 226.

vorberichte bei Abhandlung von hiermit in Verbindung stehenden Gegenständen diejenigen welche Untersuchungen dieser Art unternehmen, auf den Nutzen und die Klarheit in der Uebersicht aufmerksam zu machen gesucht, wenn bei den flüchtigen zusammengesetzten Körpern auch das Volum der zusammengesetzten Körper, welche in ihre Verbindung eintreten, und welche als für sich gebildet angesehen werden können, ehe sie in die gasförmige Verbindung eintraten, in Betracht gezogen wird, wodurch sich dann die Condensation herausstellt, welche beide vereinigten Gase erlitten haben. Aber ich habe niemals gesehen, dass diese Erinnerung beachtet worden ist. Dumas hatte einmal festgestellt, dass in den zusammengesetzten Gasen sich die zusammengerechnete Summe der Volume von den Grundstoffen zu 4 Vol. von dem zusammengesetzten Gas condensirt hätten, und dies ist auch mit wenigen Ausnahmen für gasförmige zusammengesetzte Körper der zweiten Ordnung richtig, d. h. für die, worin 2 zusammengesetzte Körper der ersten Ordnung in Verbindung getreten sind. Aber es trifft selten bei zusammengesetzten Körpern der ersten Ordnung ein, wofür wir in der unorganischen Chemie die Beispiele mit Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Wasserstoffsulfid und Ammoniak haben, wenn auch Beispiele bekannt sind, z. B. mit der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, wo 1 Aequivalent 4 Volumen entspricht.

Durch Vernachlässigung dieses Verhaltens ist Bineau dazu veranlasst worden zu glauben, dass die wasserhaltige Essigsäure nur bei + 200° ein normales, und in Temperaturen darunter anomale specifische Gewichte zeige.

Mit der Ameisensäure hat Bineau noch ausführ-

lichere Versuche angestellt. Bei den niedrigen Temperaturen von + 10 bis + 16° variirte das Resultat zwischen 3,13 und 3,23, worauf das specif. Gewicht sinkt. Zwischen + 111 und + 118° erhält es sich zwischen 2,13 und 2,22, und bei + 216° ist es 1,61. Machen wir dieselbe Berechnung für die Ameisensäure, wie bei der Essigsäure, so haben sich bei den niedrigsten Temperaturen 1 Atom oder 2 Vol. Ameisensäuregas und 1 Atom oder 2 Vol. Wassergas vereinigt, mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol., wonach das berechnete specif. Gewicht zu 3,18 ausfällt. Bei + 111° bis + 118° ist die Condensation von 4 zu 3 Vol., wonach das specif. Gewicht = 2,12 ist, und bei + 216° haben sie sich ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden, mit dem berechneten specif. Gewicht = 1,59.

Mit Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicheren Lufttemperaturen keine bestimmbare Tension zeigt, wurden nach Duma's Methode Versuche angestellt, welche gaben:

Bei +	332°	Specif. Gewicht =	2,50
	345°	—	2,24
	365°	—	2,12
	416°	—	1,69
	498°	—	1,68

Wir sehen dieselben Abweichungen mit der Temperatur. Wenn 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure, wie die Versuche darzulegen scheinen, 2 Vol. entspricht, und sich diese mit 2 Vol. Wassergas vereinigt haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 1,6947, d. h. wenn die Säure über + 400° hat. Bei einer Condensation von 4 zu 3 Vol. ist das specif. Gewicht = 2,26, oder [illegible] + 345°. Dass sie darunter eine ge-

ringe Einmengung von wasserhaltiger Säure von einer Condensation zu 2 Vol., deren specif. Gewicht = 3,39 wäre, enthält, scheint das höhere specif. Gewicht auszuweisen, nämlich 2,50 bei + 332°, weil gasförmige Körper, welche keine Condensation nach einem bestimmten Naturgesetz erlitten haben, nicht angenommen werden können.

Bineau hat ausserdem gefunden, dass das specif. Gewicht des Schwefels in Gasform ähnliche Variationen zeigt, welche er in Zukunft auszumitteln beabsichtigt. Frankenheim hat sie früher angedeutet, und Dumas' Versuche gaben ein 3 mal höheres specif. Gewicht des Schwefelgases, als das theoretische = 2,2196, indem er es = 6,617 fand.

Atomgewichte.

Wiewohl der Streit über die Richtigkeit der Prout'schen Hypothese, nach welcher alle Atomgewichte Multipla mit ganzen Zahlen vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sein sollen, als zum zweiten Male ausgekämpft anzusehen war, nachdem ihn Dumas noch einmal hervorgerufen hatte, so hat es doch nicht an Zweiflern gefehlt, welche versucht haben, ob er nicht zum dritten Male zum Vortheil für die geraden Multipla unternommen werden könne. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 39, Gerhardt's übereilte Versuche an, die beweisen sollten, dass das Atomgewicht des Chlors 450 sei. Dieses ist von Marignac[1]) mit der Gründlichkeit beantwortet worden, welche seine Arbeiten auszeichnet. Er hat durch Versuche über die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds das Atomgewicht des Silbers bestimmt, welches auf das Genaueste mit dem früher gefundenen übereinstimmte. 100 Theile essigsaures

Des Chlors.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX. 284.

Silberoxyd liessen 64,664 Theile metallisches Silber zurück, wonach das Atomgewicht des Silbers, berechnet nach den bekannten Atomgewichten von 4 C + 6 H + 4 O, zu 1350,38 ausfällt. Daraus kann dann das Atomgewicht des Chlors nach der wohlbekannten Zusammensetzung des Chlorsilbers berechnet werden, unabhängig von der streitigen Zusammensetzung des chlorsauren Kali's, welches Gerhardt besser, als seine Vorgänger, analysirt zu haben glaubte, und wonach das Atomgewicht dann auf eine von den Zahlen fällt, zwischen denen es sich nach den älteren Versuchen gehalten hatte, wodurch also Gerhardt's grosser Irrthum in die Augen fallend wird.

Des Bleis.

Unter Marignac's Versuchen über diesen Gegenstand befindet sich einer über die Zusammensetzung des Chlorbleis. Er erhielt bei 3 Versuchen aus 100 Theilen Chlorblei 103,01, 103,29 und 103,39 Th. Chlorsilber. Bei einem Versuche waren 103,35 Th. erhalten worden, wodurch Marignac's Versuche also das für das Blei angenommene Atomgewicht bestätigen.

Des Kohlenstoffs.

Strecker[1]) hat Liebig's und Redtenbacher's Analysen von mehreren pflanzensauren Salzen (Jahresb. 1842, S. 76) zur Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff einer mathematischen Berechnung unterwerfen, wonach er aus diesen Analysen das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,415 herleitet. Ohne auf diese Zahl einen besonderen Werth zu legen, dass sie die richtige sei, zeigt er darauf durch Berechnung einiger Analysen, z. B. des Benzins, Naphtalins, Camphers und der Benzoësäure, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs etwas höher als 75 sein müsse, weil man aus allen etwas mehr Kohlen-

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LIX, 265.

säure erhält, als dem Kohlengehalte nach diesem Atomgewichte entspricht. Ich halte seine Bemerkungen für wichtig als ein Beitrag, um das verheerende Multipel-Fieber zu hemmen.

Des Chlors, Silbers und Kaliums.

Ein aufrichtiger Freund der Prout'schen Hypothese, Maumoné [1]), hat, unterstützt durch Dumas' Rath, wiewohl nicht unter seiner unmittelbaren Leitung mit ehrlichem Ernst das schwierige Problem der Atomgewichte des Chlors, Silbers und Kaliums zu lösen gesucht, in der Hoffnung, sie mit der Hypothese in Uebereinstimmung zu bringen. Die Versuche sind mit aller erdenklichen Sorgfalt ausgeführt, sind wohl geordnet, und machen ihm viele Ehre. Auch er begann die Herleitung des Atomgewichts für das Silber nach dem des Kohlenstoffs im oxalsauren und im essigsauren Silberoxyd, und er bekam auf diese Weise als Mittelzahl = 1350,3225 für das Atomgewicht des Silbers. Bei der Verwandlung des Silbers in Chlorsilber fand er dieselbe Vermehrung im Gewicht, welche Andere vor ihm gefunden hatten, so dass also die Prout'sche Hypothese auf diese Weise nicht gerechtfertigt werden konnte. Er analysirte auch das chlorsaure Kali, und er glaubt die Analyse desselben sicherer ausgeführt zu haben, als jeder seiner Vorgänger, besonders da er weniger zurückbleibendes Chlorkalium fand, wie diese, nämlich nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen, bei denen 20 bis 39 Grammen von dem Salze angewandt wurden, 60,791 Proc. Aber dabei fand der unerwartete Umstand statt, dass die Retorte für jeden Versuch ungefähr um 0,04 Grm. an Gewicht zunahm, was er vom Kali aus der umgebenden Kohle ableitet, von Aussen in das Glas eingedrungen, ohne

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII. 41.

den Glanz der Oberfläche desselben zu verändern. Es ist klar, das diese Erklärung nicht angenommen werden kann. Aber was auch diese Gewichtsvermehrung der Retorte durch den Versuch veranlasst haben mag, so wird dadurch das vermeintlich zuverlässigere Resultat der Versuche ohne allen Werth.

Seine Versuche führten zuletzt zu folgenden Atomgewichten:

Chlor	443,669
Silber	1350,322
Kalium	487,004

Damit aber durch diese Zahlen die Hypothese nicht verliere, so stellt er das halbe Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 6,25 als Einheit auf, nach welcher die Multipla genommen werden sollen, und bekommt dann:

Chlor	443,75	= 6,25 ×	71
Kalium	487,50	=	78
Silber	1350,00	=	216.

Er scheint sich nicht erinnert zu haben, dass wenn dieses auch mit den festen Körpern Kalium und Silber wohl versucht werden kann, es doch nicht möglich ist, auf diese Weise das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas mit dem Gewicht von 2 Volumen Sauerstoffgas zu vergleichen, um genaue Multipla zu erhalten, denn wenn die Voraussetzung wahr ist, so muss das multiple Verhältniss auch unter gleichen Volumen stattfinden, sonst würde man ja nicht verhindert sein, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu nehmen, um dadurch eine so niedrige Einheit zu bekommen, dass sie ohne bemerkenswerthes Schrauben geeignet wird, alle durch Versuche gefundenen Zahlen zu geraden Multipla zu machen.

Scheerer [1]) hat einige Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts vom Magnesium angestellt. Dies geschah durch Zersetzung einer gewogenen Quantität von reiner schwefelsaurer Talkerde. Sie wurde in Wasser aufgelöst, durch Chlorbarium im Ueberschuss zersetzt, und der Niederschlag 48 Stunden lang damit an einem warmen Ort digeriren gelassen, worauf er ihn gut auswusch, zuerst mit verdünnter Salzsäure und darauf mit siedendem Wasser, und glühete. Nach 4 Versuchen, wobei das Atomgewicht der schwefelsauren Baryterde = 1456,04 genommen wurde, fiel das Atomgewicht des Magnesiums aus zu: Atomgewicht des Magnesiums.

151,43
151,04
150,69
151,22.

Die Mittelzahl davon ist = 150,97 oder um 7,14 niedriger, als sie früher erhalten wurde. Bei einem späteren Versuche hat Scheerer [2]) jedoch gefunden, dass die schwefelsaure Baryterde, wenn sie durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt und dann weiter behandelt wurde, sich sehr schwach talkerdehaltig zeigte. Nach Abrechnung derselben stieg die Mittelzahl auf 151,14. Inzwischen, da es nicht bestimmt werden kann, ob die Talkerde in Gestalt von schwefelsaurem Salz oder als Chlormagnesium vorhanden war, so lässt dies eine Unsicherheit übrig, in Folge welcher Scheerer beabsichtigt, die Bestimmung dieses Atomgewichts auch auf anderen Wegen zu versuchen. Während des Drucks dieser Zeilen hat L. Svanberg in der Öfvers. af K. V. Ak. För-

1) Öfvers. af K. V. Ak. Förhandlingar, III, 291.
2) Das. IV, 68.

handl. IV, S. 120 angezeigt, dass er es nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen = 154,49 gefunden habe.

An den im dritten Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie gemachten Atomgewichtsbestimmungen, worin ich von den Angaben Erdmann's und Marchand's abgewichen bin, haben diese Chemiker [1]) Erinnerungen gemacht zur Vertheidigung der von ihnen bestimmten Zahlen. Ich habe, mit aller Achtung für die rühmlichen Bemühungen dieser Chemiker, in dem Lehrbuche die Gründe angeführt, welche mich veranlasst haben, von ihren, aus dem Multipel-Verhältniss in den meisten Fällen abgeleiteten Zahlen abzuweichen, und ich glaube da auch hinreichende Gründe für die von mir angenommenen Bestimmungen angeführt zu haben.

Untersuchungen über Atomvolum und über die Ableitung des Siedepunkts u. s. w. aus dem Atomgewicht und dem specifischen Gewicht.

Ueber die in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte erwähnten Untersuchungen von Ammermüller, H. Kopp und Schröder über die Ableitung gewisser allgemeiner Gesetze aus dem Atomvolum, specif. Gewichte, Siedepunkte, und über die darauf gestützten Berechnungen, hat Marignac [2]) eine mit grosser Klarheit und Einfachheit abgefasste Beurtheilung der grösseren oder geringeren Sicherheit in den Resultaten mitgetheilt, zu welchen diese Forschungen geführt haben, und welche meiner Ansicht nach von denen aufmerksam gelesen zu werden verdient, welche erfahren wollen, was durch diese Forschungen für die Wissenschaft gewonnen worden ist, ohne selbst Zeit und Anlass zu haben, in den Arbeiten der an-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 65.

2) Archives d. Scienc. phys. et naturelles. Par de la Rive, Marignac et Pictet. I, 1.

geführten Verfasser die darin aufgestellten Sätze und Beweise selbst zu studiren und zu prüfen.

Auch die im vorigen Jahresberichte, S. 48, angeführte Arbeit von Playfair und Joule hat Marignac einer Prüfung unterworfen, und er ist dadurch zu dem Urtheil gekommen, dass die von ihnen aufgestellten Resultate nichts weniger als beweisend sind, und dass wenn sie, als sie ihre Resultate aufstellten, beachtet hätten, dass alle Umstände, z. B. Temperatur, Quantität des Lösungswassers u. s. w. gleich gewesen wären, sie zu anderen Resultaten geführt worden wären, welche nicht die Gesetze und Verhältnisse bestätigen, die sie dargelegt zu haben glauben.

Ueber denselben Gegenstand hat sich auch Griffin [1]) geäussert. Nachdem er auf den unberechenbaren Vortheil aufmerksam gemacht hat, welcher aus Dalton's, so wie aus Playfair's und Joule's ausgeführten und bestätigten Sätzen dadurch folgen würde, dass man aus dem specif. Gewicht von Lösungen mit entscheidender Sicherheit den Inhalt derselben, oder nach diesem das specif. Gewicht berechnen könnte, wird er bei einem Versuche zur Anwendung dieser Gründe für einen solchen Zweck zu dem Resultat geführt, dass entweder die von Playfair und Joule dargelegten Sätze keinen allgemeinen Grund haben, oder dass er bei seinen Versuchen und Berechnungen auf eine unerklärliche Weise irre geführt sei. Darauf folgen werthvolle Versuche und Tabellen über das Verhältniss zwischen dem Inhalt und dem specif. Gewicht von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure.

Berechnung des specif. Gewichts der Körper nach ihren Atomgewichten.

Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 17, verschie-

1) Phil. Mag. and Journ. of Sc. XXIX, 289.

dene Forschungen von Persoz an, angestellt in der Absicht, um aus dem Atomgewicht eines Körpers das specif. Gewicht zu berechnen. Dieses Problem ist auf's Neue von Eimbrodt [1]) aufgenommen und nach anderen Principien behandelt worden, indem er von der Annahme ausgeht, dass die Atomgewichte von Wasser und von einem anderen zusammengesetzten Körper einander entweder gleich sind oder doch gleich werden, wenn man sie mit einer Zahl in den folgenden Reihen dividirt:

	2	4	8	16	32
oder	1	5	3	6	12

Aber um diesen empirischen Satz anzuwenden, musste er gleich von Vorne herein annehmen, dass das specif. Gewicht des Sauerstoffs in Gasform 1,1088 sein müsse, und nicht wie es gefunden worden ist = 1,10563, und danach auch das specif. Gewicht des Wassers in Gasform um gleich viel erhöhen. Dieser Umstand setzt den Werth der Speculation bedeutend herab. Er hat ihn an 50 zusammengesetzten Körpern: Oxyden, Sulfureten, Salzen und einigen organischen Verbindungen, geprüft, zuweilen mit einer sehr genauen Uebereinstimmung zwischen seiner Rechnung und dem Resultat der unmittelbaren Wägung.

Er hat denselben empirischen Satz auf die Grundstoffe nicht anwendbar gefunden, aber anstatt dessen zu zeigen gesucht, dass die specif. Gewichte derselben, proportional ihren Atomgewichten berechnet, Multipla von dem des Kaliums sind mit 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 13. Die Einheit für diese Multipla

---

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 1.

fällt dann zu $\frac{1}{8}$ von dem specifischen Gewicht des Kaliums aus.

Krystallisation schwerlöslicher Salze auf geritztem Grunde.

Ueber das eigenthümliche Phänomen, dass sich schwerlösliche Salze, welche sich aus einer Lösung ausfällen wollen, hauptsächlich auf solchen Stellen ansetzen, welche kurz vorher in der Flüssigkeit mit einem anderen Körper berührt worden waren, hat Waller [1]) verschiedene Versuche angestellt. Dieses Verhalten wurde von Wollaston bei der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entdeckt, womit auch Waller seine Versuche wiederholte. Aber dasselbe Phänomen findet bei allen durch Vermischen von zwei Lösungen hervorgebrachten schwerlöslichen Salzen statt, die sich nicht augenblicklich niederschlagen.

Waller fand, dass wenn man das Glas mit einem Glasstabe oder mit der Spitze einer frisch geschnittenen Feder streicht, ehe die Lösung hineingegossen wird, diese Striche dann auf die nachher folgende Krystallisation keine Wirkung ausüben. Wird der Strich gemacht, nachdem eine der Flüssigkeiten, gleichgültig welche von beiden, hineingegossen worden ist, so bleibt, wenn darauf die andere hinzu gegossen wird, der Strich ebenfalls ohne Wirkung. Die Striche *müssen* gemacht werden, nachdem beide Lösungen darin zusammengebracht worden sind, wenn die Krystallisation vorzugsweise auf ihnen stattfinden soll.

Waller fand ferner, dass wenn man eine hinreichend verdünnte Lösung von einem Talkerdesalze auf eine Glasplatte bringt, dazu eine ebenfalls verdünnte Lösung von phosphorsaurem Natron, welche mit wenigem kohlensauren Ammoniak versetzt worden ist, und darauf mit einer Feder einen Strich

1) Phil. Mag. XXVIII, 84.

durch die Flüssigkeit macht, sich in wenig Augenblicken eine feine Krystallisation in der Richtung des Strichs absetzt, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit und nachher auf den Boden derselben. Die erstere Figur, welche durch Luftströme leicht zerstört wird, fällt nicht so regelmässig aus, wie die letztere, aber sie weist immer hinreichend klar aus, dass der Zug der Feder durch die Flüssigkeit auf ihre beiden Flächen gewirkt hat, und dass bei der oberen nicht die Gegenwart eines festen Körpers oder eine andere Veränderung darauf das vorzugsweise Absetzen in der Richtung des Strichs bestimmt, eine Beobachtung, welche, verglichen mit der, dass ein vor dem Vermischen der Salze gemachter Strich ohne Einfluss ist, zeigt, dass wir noch keinen Leitfaden für die Ursache des Phänomens erhalten haben.

Glas ist ausserdem keine nothwendige Bedingung; die Oberfläche, auf welcher die Flüssigkeit ruht, kann von jedem beliebigen Körper sein, nur muss sie so glatt sein, dass das Phänomen bemerkt werden kann, sie findet dann statt, am schlechtesten jedoch auf Metallen. Er betrachtete das abgesetzte Salz unter einem Mikroscope, und er hat eine Zeichnung davon gegeben. Aus dieser erkennt man, dass er den Strich mit einer gespaltenen Feder gemacht hat; das Meiste hat sich an den Seiten des Strichs abgesetzt und sehr wenig zwischen diesen, aber viel mehr ausserhalb denselben. Ein nachher quer durch einen zuerst gemachten gezogener Strich hebt die Wirkung von jenem ersteren auf. Das Abgesetzte bildet feine, unregelmässige Schuppen. Wird die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen und das Glas getrocknet, so kann man mit einem zarten Federbart diese Schuppen entfernen, aber nicht an den Rändern des Strichs, wo sie fest

genug sitzen, um der Feder nicht nachzugeben. Wenn diese Figuren von zweifach-weinsaurem Kali ausgemacht werden, so sitzen sie nicht fest, sondern sie lösen sich nach einer Weile ab, und wenn man Buchstaben geschrieben hat, so kann man Stücke davon lose liegen oder in der Flüssigkeit umhergeführt sehen.

Waller hat nachher die hier stattfindenden Phänomene mit den Figuren verglichen, welche sich aus Dämpfen absetzen, z. B. aus den Dämpfen des Quecksilbers bei photographischen Versuchen. Er giebt sich dabei viele Mühe zu beweisen, dass Wasserdunst nicht *von Blasen* ausgemacht wird, sondern von Tropfen, dem entgegen, was früher Saussûre und Andere dargelegt haben. In Betreff alles dieses muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Atmosphärische Luft.

Lassaigne [1]) hat die Luft in einem Auditorium untersucht, nachdem dasselbe zur Vermeidung eines Luftwechsels $1\frac{1}{2}$ Stunde lang verschlossen gewesen war und sich 55 Personen darin so lange aufgehalten hatten. Das Volum der Luft in diesem Zimmer betrug 276480, und das der darin vorhandenen Personen 3520 Liter. Vor dem Oeffnen des Zimmers sammelte er zwei Portionen von der Luft auf, die eine nahe am Boden und die andere 3''',80 darüber. Er fand in der

	oberen	unteren
Sauerstoffgas	19,80	20,10
Stickgas	79,58	79,35
Kohlensäuregas	0,62	0,55.

Diese Luft weicht also nicht bedeutend im Sauerstoffgehalte von der äusseren ab, aber der Kohlen-

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 477.

säuregehalt war in dem Theil derselben, welcher am nächsten die Personen umgab, 12 Mal grösser geworden, als in der freien Luft.

Lewy [1]) hat die Luft im Seewasser und in Teichen untersucht, wobei seine Resultate im Ganzen die von Morren (Jahresbericht 1846, S. 51.) bestätigen. Er fand die Grenzen für Variationen weniger ausgedehnt, was aber wohl seinen Grund in den verschiedenen Jahreszeiten, worin beide arbeiteten, haben kann. In solchen Abdämmungen des Seewassers, worin sich weder Pflanzen noch Thiere befanden, war das Luftgemenge ziemlich unveränderlich, z. B. 51,5 Proc. Stickgas, 33,4 Proc. Sauerstoffgas und 16,1 Kohlensäuregas. Fanden sich darin Schaalthiere, so war das Kohlensäuregas mit Schwefelwasserstoffgas verunreinigt, welches diesen Thieren nicht schädlich zu sein scheint.

Metalloide und deren Verbindungen unter sich Sauerstoff. Ozon.

Schönbein [2]) hat seine Bedenken geäussert, Marignac's und De la Rive's auf Versuche gegründete Ansicht (Jahresb. 1847, S. 58) anzunehmen, dass Ozon eine allotropische Modification vom Sauerstoff sei. Er fand die Eigenschaften desselben denen des Wasserstoffsuperoxyds so ähnlich, dass er nicht von der Annahme abgehen konnte, dass das Ozon Wasserstoff enthalte. Aber er scheint nicht darauf bedacht gewesen zu sein, dass sich der Sauerstoff im Wassersuperoxyd vielleicht ebenfalls in derselben Modification befinden, und dass dieses selbst auch in der Salpetersäure, in den Säuren des Chlors, u. s. w. der Fall sein kann.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 5.
2) Poggend. Ann. LXVII, 79.

In einer späteren Abhandlung [1]) hat er bestimmter seine Ueberzeugung ausgesprochen, dass das Ozon aus Wasser und Sauerstoff bestehe, und er hat gezeigt, dass es von den meisten organischen Körpern aufgenommen wird, ohne dass er dabei jedoch mehr als flüchtige Bemerkungen gibt, z. B. dass Stärke den Geruch nach Ozon ganz wegnimmt, dass Holzalkohol dadurch den Geruch nach Ozon annimmt, u. s. w.

Gewiss gibt es im Augenblick keine chemische Untersuchung, welche so wichtig ist und so von der Wissenschaft gefördert wird, als die Darstellung der wissenschaftlichen Geschichte des Ozons in allen ihren Einzelheiten, und gewiss auch keine, welche dem so unerwartete Resultate darbieten wird, welcher den Muth hat, sie mit Ernst zu unternehmen, und sie nicht bloss mit allgemeinen Bemerkungen um sie herum zu gehen.

Wasserstoff. Wasser.

Grove [2]) hat angekündigt, dass Wasser durch eine sehr hohe Temperatur in seine Bestandtheile zersetzt werden kann. Dies sieht sehr sonderbar aus, indem man nicht einsieht, weshalb sie sich nicht wieder vereinigen sollten, wenn die Temperatur wieder niedriger wird. Nach der citirten Angabe würde die Zersetzung durch einen zur Kugel geschmolzenen Platindraht geschehen, welcher durch eine hydroëlektrische Entladung in Wasser von + 96° weissglühend erhalten wird. Zufolge mündlichen Berichts von Personen, welche im Septbr. 1846 der Versammlung der British Association in Southampton beigewohnt haben, soll diese Zersetzung auch in der Art stattgefunden haben, dass ein enges Platinrohr

1) Poggend. Ann. LXVII, 89.
2) Chem. Gaz. Nr. 96. p. 406.

mit einem harfeinen Canal durch eine Löthrohr-Vorrichtung ein Stück lang weissglühend erhalten wurde, während man in das eine Ende des Rohrs Wasser eintreten und mittelst eines angemessenen Drucks langsam durch die weissglühende Stelle desselben treiben liess, wodurch es sich in Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zersetzte, welche aus dem anderen Ende des Rohrs heraustraten und dann aufgesammelt werden konnten. Wenn diese Zersetzung stattfindet, so rührt sie offenbar von der durch die Hitze gesteigerten katalytischen Kraft des Platins her, und sie ist nicht eine unmittelbare Folge der Hitze. Faraday hat schon vor langer Zeit angegeben, dass sich ein in sehr hoher Temperatur entwickeltes Wasserstoffgas nicht mehr durch Platinschamm mit Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen lasse, und dadurch erscheint das Resultat begreiflich. Es dürfte dies wohl in Zukunft der Gegenstand einer ausführlichen Mittheilung und darauf einer Prüfung werden.

Stickstoff. Salpetersäure.

Schönbein[1]) hat sich in mehreren Abhandlungen bemüht, Thatsachen aufzustellen, welche beweisen sollen, dass wasserhaltige Salpetersäure $\dot{H}\ddot{\ddot{\dot{N}}}$, nicht existirt, sondern dass sie eine Verbindung von $\ddot{\ddot{N}} + \ddot{H}$ sei. Es ist eine sonderbare Weise Theorien zu machen, wenn man sich von einer, mit dem ganzen übrigen chemischen Lehrgebäude consequenten Ansicht zu einem Schluss raisonnirt, welcher davon eine Ausnahme macht. Auf einem so gegen die Grundlagen für eine richtige Aufstellung von Theorien führenden Wege kommt man auch niemals zu etwas Anderem, als zu Irrungen. Schönbein nimmt an, wie oben an-

1) Poggend. Ann. LXVIII, 211. 217. 225. Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 129.

geführt wurde, dass das Ozon eine isomerische Modification vom Wasserstoffsuperoxyd und die salpetersauren Salze Verbindungen von $\ddot{N}$ mit Superoxyden von den basischen Metallen seien. Wenn sich auch diese Ansicht auf einen Theil der neutralen salpetersauren Salze anwenden lässt, so strandet sie doch bei den Oxydulsalzen und bei den basischen Salzen, und sie fällt gänzlich bei der Frage: Was ist salpetersaures Aethyloxyd? Die Gründe für seine Art zu sehen sind: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure bringen ungefähr gleiche Oxydationen bei gewöhnlichen Temperaturen hervor, wofür er eine Menge von factischen, wohl bekannten Beweisen aufzählt. Wenn wir voraussetzen, was nach De la Rive's und Marignac's Versuchen völlig bewiesen zu sein scheint, nämlich dass Ozon eine allotropische Modification vom Sauerstoff ist, welche die Eigenschaft besitzt, bei gewöhnlichen Temperaturen in Verbindungen einzutreten, so folgt daraus, dass sie in ihren Wirkungen mehr oder weniger allen den Körpern ähnlich sein muss, welche das Vermögen haben, Sauerstoff in niedrigen Temperaturen mitzutheilen.

Salpetersäure, gebildet beim Verbrennen.

Kolbe [1]) hat dargelegt, dass wenn ein stickgashaltiges Gemenge von Kohlenwasserstoffgas und einem Ueberschuss an Sauerstoffgas durch den elektrischen Funken über Quecksilber abgebrannt wird, sich die Innenseite des Glases mit einem feinen grauen Staube von durch die Hitze verflüchtigtem Quecksilber bedeckt. Betrachtet man dieses mit einem Vergrösserungsglase, so erkennt man darin kleine weisse Krystalle, welche nach den damit angestellten Versuchen salpetrigsaures Quecksilberoxydul sind. Dabei findet

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX, 208.

man mehr Sauerstoff verschwunden, als dem Kohlenstoff und Wasserstoff in dem untersuchten Gase entspricht.

Geschieht der Versuch mit reinem Sauerstoffgas und reinem Wasserstoffgas, so bekommt man ebenfalls den grauen Quecksilberstaub auf der Innenseite des Glases, aber keine Krystalle darin, und Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verschwinden im richtigen Verhältnisse zu einander, ehe das Quecksilber oxydirt wird.

Die Bildung der Salpetersäure scheint dabei durch die höhere Temperatur bedingt zu werden, welche entsteht, wenn das verbrennende Gas wenig verdünnt ist, und sie kann dadurch verhindert werden, dass man das Gas, welches verbrannt werden soll, mit einem anderen Gas, z. B. mit atmosphärischer Luft vermischt, bis damit nahe das Verhältniss erreicht ist, worin es nicht mehr durch elektrische Funken entzündet wird. (Vergl. Jahresb. 1847, S. 65). Er brennt dann bei einer viel niedrigeren Temperatur ab und ohne Bildung von Salpetersäure, wofür Kolbe eine grosse Menge von Versuchen zum Beweise anführt.

Prüfung auf ihre Reinheit.

Man hat als Prüfung der Salpetersäure auf einen Gehalt an Eisen angegeben, dass sie sich röthet, wenn man einige Tropfen von einer Rhodankaliumlösung hineintropft, und hat diese Röthung einem Eisengehalte zugeschrieben. In Folge der Zweifel, welche Trommsdorff über die Richtigkeit dieser Nachweisung eines Eisengehalts geäussert hatte, wurde Kipp [1] veranlasst, darüber eine Untersuchung anzustellen, wobei es sich zeigte, dass eine von Eisen völlig freie

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 32.

Salpetersäure dieselbe Farben-Reaction hervorbringen kann, dass aber gewisse Proben von Salpetersäure sie nicht hervorbringen. Da eine im Uebrigen reine Salpetersäure keinen anderen fremden Bestandtheil enthalten kann, als ein niedrigeres Oxyd vom Stickstoff, so versuchte Kipp, eine Portion Salpetersäure zu destilliren, theils über zweifach-chromsaures Kali und theils über braunes Bleisuperoxyd, und er fand dann, dass das Destillat nicht mehr durch eine Lösung von Rhodankalium geröthet wurde, während es, wenn dann Stickoxydgas hineingeleitet wurde, diese Eigenschaft im hohen Grade bekam. Blosses Kochen reichte *nicht* hin, die letzte Spur von dem niedrigeren Oxydationsgrade abzuscheiden.

Was der rothe Körper ist, lässt Kipp unentschieden. Von denen, welche man vermuthen kann, ist Rubean der wahrscheinlichste, dessen Bildung aus Rhodanwasserstoffsäure leicht erklärlich ist, wenn sich Wasser dabei auf die Weise zersetzt, dass für 1 At. Sauerstoff, welches sich mit dem niedrigen Oxydationsgrade des Stickstoffs vereinigt, 1 Aequivalent Wasserstoff in die Rhodanwasserstoffsäure eintritt.

Höherer Oxydationsgrad des Stickstoffs.

Bekanntlich hat Barreswill [1]) aus Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd einen höheren Oxydationsgrad von Chrom hervorgebracht, der sich mit blauer Farbe auflöst, leicht zerstörbar ist und welcher nach seinen Versuchen aus 2 Atomen Chrom und 7 Atomen Sauerstoff besteht. Wie es scheinen will, so hat er wegen der Aehnlichkeit in der Farbe mit der blauen Färbung, welche reine Salpetersäure bei einem gewissen Concentrationsgrade oder bei starker Abkühlung annimmt, den Schluss gezogen, dass die blaue Flüssig-

1) L'Institut; Nr. 664, p. 320.

keit einen der blauen Chromsäure entsprechenden höheren Oxydationsgrad = $N^2 + 7O$ enthalte, und er hat einige Versuche angeführt, dies wahrscheinlich zu machen. Man muss zugeben, dass es zu den unwahrscheinlichsten Wahrscheinlichkeiten gehört, wenn in den Fällen, wo vorzugsweise niedrigere Oxydationsgrade des Stickstoffs gebildet werden, auch ein höherer entstehen sollte, als vorher bekannt war, und Barreswill hat keinen Versuch angeführt, der beweist, dass bei der Zerstörung Sauerstoffgas frei oder freier Sauerstoff angewandt wird.

Schwefel. Schwefelsäure. Anthon [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel 2 Arten von rauchender Schwefelsäure vorkommen, welche in Böhmen fabricirt werden, von denen die eine braun und die andere farblos und auch zugleich ein wenig stärker ist. Beide werden aus calcinirtem Vitriol bereitet, und bei der Bereitung beider wird ein wenig Wasser in die Vorlage gegossen, um dieses mit der übergehenden wasserfreien Säure zu übersättigen, bis das Product rauchend geworden ist. Zu der weissen wird ein wenig Salpetersäure dem Wasser zugesetzt, wodurch diese salpetersäurehaltig wird und in Folge dessen einen Theil der Praeparate zerstört, zu deren Bereitung man sie anwendet, z. B. zur Auflösung von Indigo. Die Angabe, das man Wasser in der Vorlage vorschlägt, dürfte jedoch nicht gegründet sein, weil nach der gewöhnlichen Vorschrift gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure angewandt wird, wodurch kein Theil von der bei der Operation gebildeten wasserfreien in wasserhaltige verwandelt zu werden braucht.

1) Buchn. Repert. z. R. XLI, 367.

Dupasquier[1]) hat arsenikhaltige Schwefelsäure untersucht. Leider ist die im Handel vorkommende concentrirte Schwefelsäure häufiger arsenikhaltig, als man glaubt. Dieser Umstand ist insbesondere bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Arsenikvergiftungen zu beachten. Nach seinen Versuchen, welche sehr zuverlässig zu sein scheinen, ist das Arsenik darin in Gestalt von Arseniksäure enthalten, die Schwefelsäure kann daher davon abdestillirt werden, ohne dass man zu befürchten hat, dass Arsenik mit übergeht, wenn man dabei ein stossendes Sieden vermeidet, wodurch sonst Theile von dem noch nicht abdestillirten Theil übergeworfen werden können.

Um die Säure von ihrem ganzen Gehalt an Arsenik zu befreien, reicht weder eine Destillation mit Salzsäure hin, um dadurch das Arsenik als Arseniksuperchlorür zu verflüchtigen, noch eine Behandlung der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff. Dagegen geschieht die Entfernung leicht durch Schwefelalkali. Die Schwefelsäure wird mit Wasser verdünnt, bis sie ein specif. Gewicht von 1,6 (50° Beaumé) erhalten hat, der durch die Verdünnung noch warmen Flüssigkeit eine Lösung von Schwefelalkali zugesetzt und damit gut durchgerührt, worauf sich nach einer Weile alles Arsenik als Schwefelarsenik niedergeschlagen hat, häufig dunkel gefärbt durch einen Bleigehalt. Es ist klar, dass die Schwefelbasis dabei im Ueberschuss zugesetzt werden muss. Aber da hierdurch die Säure mit dem neugebildeten schwefelsauren Salze verunreinigt werden würde, so zieht es Dupasquier vor, das Schwefelbarium anzuwenden, welches durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohlenpulver

[1]) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 415.

erhalten wird, woraus sich dann schwefelsaurer Baryt mit dem Schwefelarsenik niederschlägt. Die Säure wird dann durch einen Trichter filtrirt, dessen Röhre mit Asbest verstopft worden ist, und darauf eingekocht oder so, wie sie dann ist, angewandt. Im Marsh'schen Apparate gibt sie keine Spur von Arsenik zu erkennen.

Neue Säure des Schwefels.

Vor mehreren Jahren bemerkte Th. Thomson, dass das Magma, welches durch wechselseitige Zersetzung von feuchtem Wasserstoffsulfid und schwefliger Säure entsteht, sauer reagirt und von Schwefel ausgemacht wird, der mit einer eigenthümlichen Säure durchtränkt ist, welche er als aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtete, ohne sie genauer zu untersuchen. Einige andere Chemiker glaubten gefunden zu haben, dass die Säure durch Behandlung mit Wasser verschwinde und dass die Endproducte nur Schwefel und Wasser seien, worauf die Sache völlig vergessen wurde.

Sie ist nun von Neuem von Wackenroder [1]) aufgenommen worden, der jedoch, wie es scheint, keine Kenntniss von den älteren Versuchen Thomson's hatte. Wackenroder zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass dabei eine neue Säure entsteht, welche er *Pentathionsäure* nennt, und welche aus 5 Atomen Schwefel und 5 At. Sauerstoff besteht.

Um diese Säure daraus zu erhalten, wird Wasser mit schwefligsaurem Gas vollkommen gesättigt, dann schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit darnach riecht und darauf reagirt, und dann verdunstet, bis aller überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt worden ist. Der gefällte Schwefel befindet

---

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 272. XLVIII, 140.

sich im Zustande von Sγ; er ist weich und so zertheilt, dass er durch das Filtrum geht, und die Flüssigkeit nicht eher klar erhalten wird, als bis man blanke Kupferstreifen darin hat stehen und so oft hat erneuern lassen, bis diese darin zuletzt metallisch bleiben (durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer würde wahrscheinlich wirksamer sein). Will man die Flüssigkeit rascher klar machen, so stellt man sie auf schwach geglühte Kupferdrehspäne, wodurch sie sich bald klärt, aber auch zugleich ein wenig Kupferoxyd auflöst. Durch Auflösen von Kochsalz in der Flüssigkeit oder durch Sättigen derselben mit einer Base, z. B. mit kohlensaurem Alkali, scheidet sich der Schwefel ebenfalls ab, aber man hat dann die Säure nicht mehr rein.

Die geklärte saure Flüssigkeit lässt sich bis zu einem specif. Gewicht von 1,37 concentriren. Sie schmeckt dann sauer und zugleich bitter, ist geruchlos, ohne Farbe, röthet stark Lackmuspapier und verändert sich nicht bei mehrere Monate langer Aufbewahrung in der Luft. Beim starken Abkühlen setzt die concentrirte Flüssigkeit nadelförmige Krystalle ab, welche jedoch nicht besonders untersucht werden konnten. Kocht man sie in einer Retorte, so geht zuerst Schwefelwasserstoff weg, darauf kommt schweflige Säure und Wasser, während die Flüssigkeit in der Retorte durch sich darin absetzenden Schwefel trübe wird und gewöhnliche Schwefelsäure enthält.

Sie gibt mit Salzbasen neutrale Salze, aber es ist noch nicht geglückt, diese ohne Zersetzung in fester Form zu erhalten, weder durch Verdunsten noch durch Vermischen ihrer Lösung mit Alkohol, wenn man den Niederschlag davon ausnimmt, welcher gebildet wird,

wenn man die mit Baryt gesättigte Säure mit einer Lösung von Bleizucker vermischt.

Wackenroder bestimmte die Zusammensetzung auf folgende Weise: In luftfreies Wasser wurde schwefligsaures Gas bis zu einer gewissen Sättigung eingeleitet. Von dieser Flüssigkeit wurde ein abgewogener Theil durch Einleiten von Chlorgas in Schwefelsäure verwandelt, dann mit Chlorbarium ausgefällt und der gefällte schwefelsaure Baryt gewogen, wodurch der Gehalt an schwefliger Säure darin bekannt wurde. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Pentathionsäure verwandelt, dann durch Auflösen von Chlornatrium darin der Schwefel ausgefällt, dieser ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen gewogen. Diese Quantität entsprach der, welche abgeschieden werden muss, wenn 5 Atome $\ddot{S}$ und 5 Atome HS hervorbringen: 5$\dot{H}$, 5S und 1 Atom S^5O^5. Das Hauptresultat wurde jedoch durch Verwandlung der neugebildeten Säure in Schwefelsäure und Ausfällen dieser mit Chlorbarium erhalten. Der Sauerstoff darin war durch Bestimmung der Quantität der von Anfang an darin aufgelösten schwefligen Säure bekannt, und die Quantität des Schwefels wurde durch die Fällung mit Chlorbarium bekannt. Die Resultate stimmten so zusammen, dass 1,4704 Schwefel mit 0,6944 Sauerstoff verbunden gewesen war. Aber 1,4704 : 0,6944 = 1073,75 (5S) : 474,03, was um 25,97 von dem Gewicht von 5 At. Sauerstoff oder um $\frac{1}{4}$ Atomgewicht davon abweicht, was wohl annähernd genug angesehen werden kann, da es nicht möglich gewesen sein dürfte, durch Oxydation in der Luft allen Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff zu entfernen, welchen die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit im Ueberschuss enthielt.

Durch die Sättigung der Pentathionsäure mit einer bekannten Quantität von Basis und durch nachherige Verwandlung der Säure in Schwefelsäure zeigte es sich, dass die Säure auf 1 Atom Basis 5 At. Schwefel enthält, woraus dann folgt, dass die neutralen Salze aus $\dot{R} + S^5O^5$ bestehen. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, gemengt mit Ammoniak, wurde ein basisches Salz erhalten, welches nach der Analyse aus $5\dot{P}b + S^5O^5 + 4\dot{H}$ bestand; aber dieses Salz wurde seinen Eigenschaften nach als $\dot{P}b^2\ddot{S}$ erkannt, in das sich also die Säure verwandelt hatte, denn 1 Atom $S^5O^5 = 2\frac{1}{2}$ Atom $\ddot{S}$.

Diese Säure scheint den gepaarten Säuren anzugehören. Zieht man ihre Verwandlung beim Kochen in einer Retorte in Betracht, so kann man schwerlich den auch schon von Thomson vermutheten Gehalt an Wasserstoff verkennen; denn dass eine Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff Wasser zersetzen und dabei Schwefelwasserstoff entwickeln sollte, um sich höher zu oxydiren, ist nicht sehr wahrscheinlich. Dieser Wasserstoff gehört dann dem Paarling an, welcher eine Verbindung von 1 Aequivalent Wasserstoff mit mehr als mit 1 Atom Schwefel sein muss, z. B. $\overset{\prime\prime}{H}$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{H}$, so dass sich der Paarling durch Sieden in $\overset{\prime}{H}$ und in freien Schwefel zersetzt. Die Säure, welche durch das Sieden in schweflige Säure und in Schwefelsäure getheilt wird, verhält sich in dieser Beziehung der Dithionsäure vollkommen gleich, und da die von Wackenröder angenommenen Atomzahlen für den Schwefel und Sauerstoff richtig zu sein scheinen, so würde man für diese Säure die Formel $\dot{H}\ddot{S} + \overset{\prime\prime\prime}{H}$ erhalten, worin nur das Wasserstoff-Aequivalent der Aufmerksamkeit entgangen wäre. Ohne

auf diese Vermuthungen einen besonderen Werth zu legen, so dürfte es doch klar sein, dass das Ganze dadurch ein wahrscheinlicheres Ansehen bekommt und dass es von dieser Seite untersucht zu werden verdient, besonders weil dadurch auch ein Licht über die sonderbare Zusammensetzung der Tri- und Tetrathionsäure aufgehen kann, so dass diese Säuren ebenfalls Dithionsäure sein würden, gepaart mit $\overset{\prime}{H}$ und mit $\overset{\prime\prime}{H}$.

Das Verhalten der aufgelösten pentathionsauren Salze weist im Uebrigen aus, dass die Säure darin keine von den beiden letzteren ist.

Sättigt man die Säure mit kohlensaurem Natron, so erhält man eine farblose und klare Lösung von dem Natronsalz der neuen Säure. Beim Kochen färbt sich diese Lösung gelb, es entwickelt sich ein stinkender Geruch, ähnlich dem vom Wasserstoff-Pentasulfuretum, und es setzen sich zähe, grüngelbe Flocken von Schwefel ab, von dem noch ein wenig mehr, aber weiss, beim Erkalten niederfällt. Die Flüssigkeit bleibt dabei neutral und giebt nach weiterem Verdunsten grosse Krystalle von dem bekannten dithionsauren Natron, und nach noch weiterem Verdunsten schiesst schwefelsaures Natron daraus an. Diese Darstellung der Verwandlung ist lehrreich, und es ist zu bedauern, dass sie nicht quantitativ studirt und dass während des Siedens nicht die oxydirende Einwirkung der Luft verhindert wurde; man hätte dann etwas daraus schliessen können.

Die mit Baryt gesättigte Säure verhält sich beim Verdunsten anders, indem sich ein weissgelbes, krystallinisches Pulver daraus niederschlägt und die Flüssigkeit dann dithionsauren Baryt enthält.

Wird das gefällte Pulver in offener Luft erhitzt, so brennt Schwefel davon weg, mit Zurücklassung eines citronengelben Pulvers, welches in Säuren unlöslich ist, und welches durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali nicht seine gelbe Farbe verliert. Aber durch Kochen mit Königswasser bildet es schwefelsauren Baryt, freie Schwefelsäure und, wenn das Behandeln mit Königswasser nicht lange genug fortgesetzt worden war, abgeschiedenen Schwefel. Die analytischen Versuche führten zu dem Resultat, dass dieses Pulver entweder ein Gemenge ist oder auch ein Barytsalz, worin die Säure S^2O^3 ist. (Gerade diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der Sulfäthylschwefelsäure enthalten, gepaart mit Aethyloxyd, und in der Sulfamylschwefelsäure, gepaart mit Amyloxyd. Sie fehlt in der Reihe zwischen $\overset{\cdot\cdot}{\not{S}}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{S}}$). Dies verdient also ein genaueres Studium.

Die Pentathionsäure fällt nicht ***essigsaures Bleioxyd***, aber ihr Barytsalz bildet damit einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschusse von dem Bleisalze wieder auflöslich ist. Mit ***Zinnchlorür*** gibt die Säure einen weissen Niederschlag, welcher, wenn man ihn lange Zeit in der Flüssigkeit liegen lässt, anfängt einen Stich ins Gelbe zu bekommen. Setzt man ein wenig Ammoniak hinzu, so bekommt der Niederschlag einen Stich ins Chocoladebraune. Mit ***Eisenchlorid*** färbt sich die Flüssigkeit nur gelb und sie gibt dann erst nach längerer Zeit einen blauen Niederschlag. ***Kupferoxyd*** wird von der Säure aufgelöst. ***Salpetersaures Quecksilberoxydul*** gibt einen reichlichen gelbgefärbten Niederschlag, der im Sonnenlichte schwarz wird. Bei einem Ueberschusse von dem Oxydulsalze wird der Niederschlag weisser, und verändert sich nicht mehr. Ist Tetra-Tri- oder

Dithionsäure vorhanden, so wird der Niederschlag zuerst schwarz und darauf schlägt sich das pentathionsaure Oxydulsalz gelb nieder. ***Salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid*** und ***Quecksilbercyanid*** bilden einen weissen oder gelblichen Niederschlag, welcher allmälig braun, schwarz und zuletzt metallisch glänzend wird.

Wird die Säure mit Eisenfeile gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und in der Flüssigkeit löst sich schwefelsaures und dithionigsaures Eisenoxydul auf, unter Bildung von Schwefeleisen. Kocht man sie bei einem specif. Gewicht von 1,032 mit Kupferspänen, so entwickelt sich schweflige Säure, unter Bildung von Schwefelkupfer und von freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit. Phosphor und Schwefelwasserstoff wirken nicht auf die Pentathionsäure, aber Chlor und starke Salpetersäure verwandeln sie in Schwefelsäure. Schwefelsäure und Salzsäure trüben und zersetzen sie ebenfalls nicht.

Schwefelwasserstoff, verwandelt in Schwefelsäure.

Dumas [1]) hat in dem Bade Aix in Savoyen die Bemerkung gemacht, dass der Schwefelwasserstoff, welcher in den Badezimmern von dem Badewasser abdunstet, an den getünchten Stellen schwefelsauren Kalk hervorbringt, von dem sie zuletzt so aufgelockert werden, dass sie abfallen. Die Vorhänge von Leinwand werden in der Berührung mit Schwefelwasserstoff, wenn man sie nicht oft wäscht, durch Schwefelsäure sauer und zuletzt dadurch so mürbe, dass sie leicht zerreissen. Der Schwefelwasserstoff wird hier also in feuchter Luft anders zersetzt, indem er sich in Schwefelsäure verwandelt, während, wenn er in fliessendem Wasser aufgelöst ist, Wasser

---

1) L'Institut, Nr. 669, p. 357.

und freien Schwefel bildet. Jene Zersetzung konnte künstlich nachgeahmt werden, indem man Schwefelwasserstoff und Luft bei + 40° bis 50° auf feuchte Leinwand wirken liess, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Phosphor. Schmelzpunkt desselben.

Desains [1]) hat angegeben, dass der Schmelzpunkt des Phosphors nach den Resultaten seiner Versuche = + 44°,2 sei. Desains schmolz ihn in Wasser von z. B. + 45° und rührte ihn dann mit dem Wasser fortwährend, bis er erstarrte, wo dann ein hineingestelltes Thermometer den Erstarrungspunkt angab. Dadurch wurde die Unsicherheit vermieden, welche dadurch entstehen kann, dass der Phosphor in der Ruhe weit unter seinen Erstarrungspunkt erkaltet, ehe er erstarrt. Der Phosphor hat im festen und im geschmolzenen Zustande einerlei specifische Wärme, nämlich 0,2 zwischen + 26° und + 50°. Seine im geschmolzenen Zustande gebundene Wärme ist = 5,4.

Leuchten desselben.

Schönbein [2]) hat einige Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors angestellt. Bei einer Temperatur, in welcher der Phosphor nicht in der Luft leuchtet, z. B. bei — 3°, fängt der Phosphor an zu leuchten, wenn man ihn mit einem Metalldraht in Berührung bringt, welcher ihm die Elektricität von einer Elektrisir-Maschine zuführt, etwas stärker durch positive Elektricität als durch negative. Wird der Phosphor in einen schraubenförmig gewundenen Draht so gelegt, dass dieser ein wenig vorsteht, so strömt der elektrische Lichtbüschel von dem Draht aus, aber mitten in der Windung ein anderer Büschel von einem stärkeren Lichte, gebildet aus dem Verwand-

1) L'Institut, Nr. 655, p. 247.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 37.

lungsproduct des Phosphors beim Leuchten. Dieses bildet einen Kegel, dessen Spitze, welche am stärksten leuchtet, innerhalb der Spirale liegt. Er kann bei starker Zuleitung der Elektricitäten ein Paar Fuss und darüber lang erhalten werden. Platinschwamm und selbst das Silber, welches nach der Reduction von essigsaurem Silberoxyd zurückbleibt, bringen, gleichwie die Elektricität das Leuchten des Phosphors bei einer Temperatur hervor, worin er sonst nicht leuchtet, aber eine Einmengung von solchen gasförmigen Körpern, welche gewöhnlich das Leuchten des Phosphors verhindern, unterbrechen auch das Leuchten durch Elektricität und durch die Berührung mit diesen Metallen.

Phosphorstickstoff.

Gerhardt [1]) hat Versuche angestellt, um zu beweisen, dass Phosphorstickstoff nicht existirt, ferner über die Verbindungen, welche durch Behandlung von Phosphorsuperchlorid mit Ammoniakgas entstehen.

Lässt man Ammoniakgas über Phosphorsuperchlorid streichen, so wird es von diesem absorbirt unter Entwickelung von Salzsäuregas, während sich das Superchlorid in einen weissen pulverförmigen Körper verwandelt. Dieser muss zu Pulver gerieben und von Neuem der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt werden, und wenn sich auf diese Weise keine Salzsäure mehr davon entwickelt und kein Ammoniakgas mehr absorbirt wird, ist alle Wirkung beendigt. Das so erhaltene weisse Pulver ist nach Gerhardt ein mechanisches Gemenge von Salmiak mit einem neuen Körper, welchen er *Chlorphosphamide* nennt, und welcher von dem Salmiak nicht unzersetzt trennbar sein soll, weder auf nassem noch auf trock-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 188.

nem Wege. Er soll aus $PCl^5NH^2 = \bar{P}Cl^5 + 2NH^5$ bestehen, d. h. Phosphorsuperchlorüramid sein. Er gibt zu, dass diese Zusammensetzung nur eine blosse Vermuthung sei, glaubt aber doch dass sie die richtige sei, und dass sie angenommen werden müsse.

Wird dieser gemengte Körper mit Wasser behandelt, so bleibt ein Theil ungelöst zurück. Die Masse, welche vorher neutral war, gibt eine saure Lösung, worin viel Salmiak enthalten ist. Das Ungelöste wird mit siedendem Wasser gewaschen, bis das durchgehende nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird.

Nach dem Trocknen bildet es ein weisses, geschmackloses Pulver, welches, wenn es völlig ausgewaschen und bei $+ 100^0$ getrocknet worden ist bis zu $+ 220^0$ erhitzt werden kann, ohne dass sich weder Salmiak noch Spuren von Wasser verflüchtigen. Darüber hinaus fängt Ammoniak an sich zu entwickeln. Es besteht aus $PON^2H^5 = \ddot{\bar{P}} + N^2H^5$, und würde demnach eine Verbindung sein, wovon wir unter den zusammengesetzten Körpern keine analoge haben. Er nennt es ***Phosphamide***. Für die, welche sich darüber verwundern, dass es den Namen *Amid* erhalten hat, muss ich in Erinnerung bringen, dass sich Gerhardt niemals durch das binden lässt, was wir anderen Consequenz nennen.

Derselbe Körper ist von Liebig und Wöhler [1]) mit Resultaten analysirt worden, welche von dem von Gerhardt nur in Betreff des Wasserstoffgehalts abweichen. Sie hielten ihn für eine Verbindung von $\bar{P}N^2 + 2\dot{\bar{H}}$, oder für ein Hydrat vom Phosphorstickstoff, welche nicht wahrscheinliche Verbindungs-

1) Ann. d. Pharmac. XI, 143.

weise sich in $\ddot{\mathrm{P}} + 2\mathrm{NH}$ umsetzen lässt, d. h. in ein Imid von phosphoriger Säure, aber mit doppeltem Imid-Gehalt.

Um zu beweisen, dass seine Analyse und Formel richtig seien, führt Gerhardt an, dass wenn man das Phosphamid mit wenig Wasser durchfeuchtet und in dem zugeschmolzenen Ende eines Glasrohrs rasch bis zum Glühen erhitzt, es schmilzt unter Entwickelung von Strömen von Ammoniakgas und unter Zurücklassung von verglaster Phosphorsäure. Aber nach der auf Liebig's und Wöhler's Analyse gegründeten neuen Formel müsste auch ganz dasselbe stattfinden. Nach Gerhardt's Formel wird die Hälfte des Wasserstoffs in dem Wasser in Gestalt von Wasserstoffgas entwickelt, und nach der von Liebig und Wöhler nur $\frac{1}{3}$. Aber dass sich dabei Wasserstoffgas entwickelt, hat Gerhardt nicht angegeben. Für welche Formel beweist Gerhardt's Versuch wohl am meisten?

Wird der eben angeführte Körper gehörig entwässert und dann der trocknen Destillation in der Weissglühhitze unterworfen, so geht aller Wasserstoff und die Hälfte von dem Stickstoff daraus weg, der letztere verwandelt in Ammoniak. Das Ansehen des Körpers hat sich durch dieses Glühen wenig verändert, und er hat dabei nur einen schwachen Stich ins Graue bekommen. Diesen Körper nennt er ***Biphosphamid***, und er gibt dafür die Zusammensetzung zu $\mathrm{PON} = \ddot{\mathrm{P}}\mathrm{N}$ an. Er ist, sagt er, *das erste Amid, welches keinen Wasserstoff enthält*, und er fügt recht charakteristisch hinzu: „à ce titre, elle doit singulierement embarasser les partisans des radicaux et de la théorie dualistique.“

Setzt man die Masse, welche durch völliges Sät-

tigen des Phosphorsuperchlorids mit Ammoniakgas erhalten wird, der trocknen Destillation aus, so entwickelt sich Salzsäure, es sublimirt sich Salmiak, während Rose's Phosphorstickstoff zurückbleibt. Dieser Körper besteht nach Gerhardt aus PHN = PN^2H, und enthält 1,6 Procent Wasserstoff. Gerhardt fand darin zwar niemals mehr als 0,34 bis 0,88 Proc. Wasserstoff, aber er glaubt, dass jeder müsse einsehen können, dass seine Formel dennoch richtig sei. Er nennt den Körper daher *Phospham*. Man könnte sagen, Gerhardt's Widerlegung beweise die Richtigkeit von Rose's Analyse. Es wäre gewiss wichtig, dass *diese* Versuche wiederholt und geprüft würden von Chemikern, auf deren Angaben man Vertrauen setzen kann.

Chlor. Lösung desselben in Wasser.

Geiseler [1]) hat eine gute praktische Abhandlung über die Bereitung, Prüfung und Aufbewahrung des Chlorwassers in pharmaceutischer Beziehung mitgetheilt, auf welche ich hier hinweisen muss. Er fand, dass 2½ Gran Chlor der mittlere Gehalt in einer Unze Wasser ist, welcher leicht erreicht werden kann. Eine Unze Wasser kann jedoch 3 Gran Chlor aufnehmen, aber der Ueberschuss geht leicht verloren. Die Prüfung geschieht am besten mit abgewogenem Quecksilberchlorür, womit man das Wasser bis zum völligen Verschwinden des Geruchs nach Chlor schüttelt. Der Gewichtsverlust weist aus, wie viel davon in Chlorid verwandelt und aufgelöst worden ist. Die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd in Chlorwasser zeigt an, wie viel Salzsäure darin enthalten ist. Ueber ein Jahr lang lässt sich das Chlorwasser nicht aufbe-

1) Archiv d. Pharm. XLV, 1.

wahren, ohne dass sich Salzsäure und eine von den Säuren des Chlors darin bilden.

Chlor mit Ozon. Schönbein[1]) hat gefunden, dass Ozongas, wenn man es mit Chlorwasser schüttelt, von diesem absorbirt wird, indem dessen Farbe verschwindet und es einen anderen Geruch bekommt, welcher verschieden von dem des Ozons ist. Er schliesst daraus, dass sich ein Ozonchlorür gebildet habe, ohne daran zu denken, dass dieses Chlorür ein von den niedrigeren Oxydationsgraden des Chlors sein kann.

Chlorige Säure. In Bezug auf eine Angabe zur Bereitung des Chlorwassers aus chlorsaurem Kali mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hat Böttger[2]) gezeigt, dass Salzsäure und Chlorsäure sich immer einander in dem Verhältnisse zersetzen, dass 2 Aequiv. Salzsäure und 1 At. Chlorsäure 2 Aequiv. Chlor und 1 At. chlorige Säure bilden, auf die ein Ueberschuss von Salzsäure nicht mehr wirkt. Das Chlorwasser, welches man nach dieser Vorschrift bekommt, ist also ein Gemenge von Chlorwasser mit einer Lösung von chloriger Säure. Giesst man auf $\frac{1}{2}$ Loth fein geriebenes chlorsaures Kali 2 Loth Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, so erhält man sogleich eine intensiv gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich die beiden Gase zu entwickeln anfangen. Wirft man dann einige Körnchen Phosphor von der Grösse eines Stecknadelknopfs hinein, so verbrennen sie darin auf Kosten der chlorigen Säure mit lebhaftem Glanz und ohne Gefahr.

Königswasser. Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 69, der Angabe von Baudrimont, dass Königswasser eine chemische Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff und

1) Poggend. Ann. LXVIII, 49.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. LVII, 381.

mit Chlor enthalte. Die Versuche, worauf sich dieses Resultat gründet, sind nun bekannt gemacht worden [1]. Den am angeführten Orte gemachten Mittheilungen will ich hier noch Folgendes hinzufügen.

Zur Bereitung werden 3 Theile Salpetersäure von 1,314 specif. Gewicht und 5 Th. Salzsäure von 1,156 specif. Gewicht angewandt. Das Gemisch ist farblos, aber es wird beim Erwärmen roth. Wird es nahe bis zu + 86° erhitzt und in dieser Temperatur erhalten, so entwickelt sich daraus die neue gasförmige Verbindung und damit nur wenig Anderes. Leitet man das entwickelte Gas durch zwei auf einander folgende *U*förmige Röhren, wovon die erste mit Eis und Wasser und die zweite mit zerstossenem Eis und Schnee oder Kochsalz umgeben ist, so condensiren sich in der ersteren abgedunstetes Wasser und Salzsäure, und in der zweiten die gasförmige Verbindung.

Wird die Retorte einer steigenden Hitze ausgesetzt, so kommt immer weniger von der neuen Verbindung und mehr von der Säure, welche sich bei 0° condensiren lässt, und bei + 109°,8 kommt das Liquidum ins Sieden, welches dann lange fortdauert. Aber dies ist die Temperatur, worin die neue Verbindung zerstört wird, und es condensirt sich das Destillat in dem ersten Rohr, aber nichts in dem zweiten, woraus aber Chlorgas und Stickoxydgas entweichen.

Die Analyse des condensirten Liquidums hatte bedeutende Schwierigkeiten. Der Gehalt an Stickstoff wurde dadurch bestimmt, dass er es gasförmig über glühendes, fein zertheiltes metallisches Kupfer leitete,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 24. — Ann. der Ch. u. Pharm, LIX, 87.

Mutterlaugen oder aus jodkaliumhaltigen Badewässern ist eine grosse Anzahl von Vorschriften von mehreren Chemikern [1]) mitgetheilt worden. Ich muss hier diejenigen auf die Abhandlung verweisen, welche in dem Fall kommen können, daraus Vortheile zu ziehen.

Righini [2]) hat Jod im Droguerichandel gefunden, welches mit 25 Procent Chlorkalium verfälscht war, eine Verfälschung, welche nicht entdeckt wird, wenn man das Jod zur Prüfung in Alkohol auflöst.

Bor. Neues Hydrat der Borsäure.

Ebelmen und Bouquet [3]) haben ein neues Hydrat von der Borsäure beschrieben, welches noch nicht bekannt war. Wird reine krystallisirte Borsäure bis zu + 160° erhitzt und dann lange Zeit in dieser Temperatur erhalten, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert, so bleibt ein geschmolzener Rückstand zurück, welcher nach dem Erkalten hart und durchsichtig ist, einen glasähnlichen Bruch hat und ganz dem Boraxglas ähnlich aussieht. Er besteht nach ihrer Analyse aus $\dot{H}\ddot{B}^2$ und entspricht also in Betreff des Sättigungsgrades dem von Borax. Wir haben also jetzt nicht weniger als 3 Verbindungen der Borsäure mit Wasser, nämlich $\dot{H}^3\ddot{B}$, die krystallisirte Säure, $\dot{H}\ddot{B}$, die bei + 100° fatiscirte Säure, oder die, welche bei der Bereitung des borsauren Aethyloxyds (Jahresb. 1846, S. 571) in Aether ungelöst zurückbleibt, und endlich $\dot{H}^2\ddot{B}$, die vorhin beschriebene, welche durch Schmelzen bei + 160° erhalten wird, und deren Wassergehalt 11,4 Proc. beträgt.

Borsuperbromid.

Poggiale [4]) hat wasserfreies Brom, dampfförmig

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 151—167, 312—317 und 391—399.

2) Das. p. 35.

3) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 63.

4) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 458.

Salzsäure 1 At. Salpetersäure reduciren, wie wir aus Davy's Versuchen wissen, zu 1 At. salpetriger Säure und 2 Aequivalenten Chlor, welche bei einer gewissen Temperatur gleichzeitig aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden können; und wenn dann die durch Kälte zu einem Liquidum condensirte salpetrige Säure das Vermögen hat, in dieser Temperatur das Chlorgas zu condensiren, welches sich darin auflöst wie ein Gas in einer Flüssigkeit, so ist alles erklärt, weil auf 1 At. salpetrige Säure nicht mehr als 2 Aequivalente Chlor condensirt gefunden wurden, und vielleicht hat dieses Liquidum das Vermögen, noch mehr davon zu condensiren. In diesem Fall ist der untersuchte Körper keine chemische Verbindung, wie sich denn auch alle damit hervorgebrachten Reactionen danach von selbst im Voraus bestimmen lassen. Wir dürften also für immer von Baudrimont's Chlorsalpetersäure Abschied nehmen können.

Schönbein [1]) hat einige Versuche angeführt, welche darlegen, welche Wirkung die Concentration der Flüssigkeit auf die Reaction zwischen den angeführten Körpern hat. Hat man Brom- oder Chlorwasser, und leitet man eine getroffene Quantität der rothen Dämpfe von Salpetersäure hinein, so wird Wasser zersetzt, wobei einerseits Salpetersäure und andererseits Brom- oder Chlorwasserstoffsäure gebildet werden, und die Flüssigkeit verliert Farbe und Geruch. Wird aber Salzsäuregas bei 0° in höchst concentrirter reiner Salpetersäure condensirt, so nimmt diese sogleich die Farbe und den Geruch von Königswasser an.

Zur Wiedergewinnung von Jod und Brom aus *Brom und Jod.*

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 144.

bis 2,661 specif. Gewicht. Die Kieselsäure, so wie sie bei Mineral-Analysen erhalten wird, hat ungefähr 2,2, aber in den opalartigen Mineralien, als Opal, Schwimmkiesel, Kacholong, Geysersinter, Hyalith u. s. w., variirt es von 2,2 bis zu 1,39 und selbst bis zu 1,34. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens hat noch nicht erforscht werden können.

Kohlenstoff. Vermögen der Kohle, aufgelöste Körper auszufällen.

Weppen [1]) hat seine Untersuchungen über das Vermögen des Kohlenstoffs, aufgelöste Körper auszufällen (Jahresb. 1847, S. 148), fortgesetzt und hat dabei gefunden, dass Kohle, welche ein Metallsalz ausgefällt hat, noch das Vermögen besitzt, ein anderes auszufällen, darauf wieder ein anderes, u. s. w., und dass wenn ein darin vorher gefälltes Metall das darauf folgende ausfällen kann, das erstere doch nicht aufgelöst wird. Weppen scheint sich das Ausgefällte als das blosse Metall vorzustellen, aber entweder ist es das ganze Salz oder doch ein basisches Salz, welches von der Kohle aufgenommen wird, worüber keine bestimmte Untersuchungen mit dem Inhalt der ausgefällten Lösung angestellt wurden. Er hat auch die Fällungsversuche mit bitteren Pflanzenstoffen, theils in Alkohol und theils in Wasser aufgelöst, fortgesetzt.

Hohofengase.

Bunsen [2]) hat in Gemeinschaft mit Playfair eine weitläufige und sehr genaue Arbeit über die Zusammensetzung der Gase ausgeführt, welche in englischen Hohöfen entwickelt werden. Dieser Arbeit liegt eine Methode zu eudiometrischen Versuchen und zur Analyse der Gase im Allgemeinen zu Grunde, welche von dem ersteren angegeben worden ist, und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 354.

2) Report of the British Association for the Advancement of Sc. for 1845, S. 142.

worauf ich bei der chemischen Analyse wieder zurückkommen werde. Diese Arbeit gehört zu den grösseren Meisterstücken, nicht bloss in der Untersuchung gasförmiger Producte, sondern auch in Betreff der Untersuchung, wie diese entstehen. Ich erinnere hier an Bunsen's frühere Versuche in derselben Beziehung, angeführt in den Jahresberichten 1841, S. 72, und 1842, S. 78.

Die Grenzen dieses Berichts erlauben nicht, diesem Auszuge eine solche Ausdehnung zu geben, wie die Wichtigkeit des Gegenstandes es verdiente, aber es ist zu hoffen, dass die Arbeit im Kurzen durch deutsche wissenschaftliche Zeitschriften in ihrer Ganzheit zur Kenntniss des wissenschaftlichen Publicums kommen werde.

Sie ist durch Vorschläge bei einer vorhergehenden Versammlung der British Association veranlasst worden, und hat die Gase zum Gegenstande, welche beim Verbrennen der Steinkohlen in den Oefen, worin Gusseisen aus englischen jüngeren Eisenerzen mit Steinkohlen ausgeschmolzen wird, entwickelt werden. Sie beginnt mit einer Prüfung der Methode zur Analyse der Gase, welche entweder durch Verpuffung über Quecksilber mit einem bestimmten Maas von Sauerstoffgas, oder dadurch geschieht, dass man das Gas durch gewogenes glühendes Kupferoxyd leitet, wobei Kohlensäuregas und Wasser auf gewöhnliche Weise aufgefangen und gewogen werden, und das Stickgas dem Volum nach bestimmt, und die Quantität des verbrauchten Sauerstoffgases aus dem Gewichtsverluste des partiell reducirten Kupferoxyds gefunden wird. Die erstere Methode ist bei den vorhin citirten Untersuchungen der Hohofengase von Bunsen und nachher von Scheerer und

Langberg bei der Analyse desselben Gases von dem Eisenwerke zu Bärum in Norwegen (Jahresb. 1845, S. 80) angewandt worden. Die letztere wurde von Ebelmen (Jahresbericht 1844, S. 102) in Anwendung gebracht. Bei einer Vergleichung zwischen den nach beiden Methoden angestellten Analysen zeigen sich zwei bestimmte Verschiedenheiten: 1) darin, dass der Gehalt an Kohlensäuregas nach Analysen der ersteren Methode in steigender Menge zunimmt von oben der Hohofengicht an bis zu einer gewissen Tiefe im Ofen, von wo er wiederum nach unten hin abnimmt. Nach der letzteren Methode befindet er sich dagegen in einem gleichmässigen Zunehmen nach unten hin. 2) Geben die Versuche nach der ersteren Methode einen Gehalt an Kohlenwasserstoff und einen sehr geringen Gehalt an reinem Wasserstoff an, während dagegen die nach der letzteren Methode keinen Kohlenwasserstoff angeben, sondern an dessen Stelle 2 bis 6 Proc. vom Volum des Gases reines Wasserstoffgas. Es ist klar, dass wenn ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas auf eine solche Weise verbrannt wird, dass man nicht sicher die Volum-Veränderung bestimmen kann, sich das Resultat nach einem Gemenge von Kohlenoxydgas und reinem Wasserstoffgas berechnen lässt. Es ist daher klar, dass die Abweichungen in Ebelmen's Versuchen der von ihm angewandten, weniger zuverlässigen Methode zugeschrieben werden müssen.

Die Gase, welche im Hohofen entwickelt werden, rühren aus zwei bestimmt verschiedenen Quellen her, wovon die eine, hauptsächlich durch trockne Destillation der Steinkohlen, ihren Zuschuss in die obere Hälfte des Hohofenschachts gibt, und die andere in die

untere Hälfte und hauptsächlich vor der Form, durch Verbrennung der Kohle auf Kosten der eingeblasenen Luft. Die erstere Quelle, oder die trockne Destillation, welche die Steinkohlen erleiden, indem sie nach dem Hineinlegen dem von unten heraufkommenden erhitzten Luftstrom ausgesetzt werden, vermischt und führt sie mit diesem weg. Durch diese trockne Destillation wird die Steinkohle in Coaks (verkohlte Steinkohle) verwandelt, aber dies geschieht nicht in einer stets gleichen Höhe des Schachts, sondern es variirt nach der ungleichen Grösse der aufgeschütteten Steinkohlenstücke, wovon die grösseren, welche oft 1 Lispfund schwer sein können, tief hinab in den Schacht gelangen können, ehe jene Verkohlung beendigt worden ist, während dagegen die kleineren im Verhältniss ihrer Grösse höher oben durchkohlt werden. Aber danach werden auch diese Destillationsproducte verschieden, denn die, welche nach oben hin sogleich gebildet und mit dem Luftstrom ausgeführt werden, erhalten sich bis zum Austritt fast unverändert, während die, welche weiter unten hin entstehen und die glühende Kohlenmasse durchströmen müssen, durch diese in ihrer Zusammensetzung verändert werden.

Um die Beschaffenheit dieser Destillationsproducte kennen zu lernen, wurden zwei Versuche angestellt, bei denen einerlei Steinkohle (von Gasforth) in dem Hohofen (Alfreton iron works) angewandt wurden, dessen Gase untersucht werden sollten. Die trockne Destillation geschah in einem Glasrohre, welches ganz so eingerichtet war, wie bei einer Verbrennungs-Analyse, wobei ein röhrenförmiges Gefäss aufnahm, was sich durch Abkühlung condensiren liess. Das hindurchgehende Gas wurde durch ein Chlorcal-

ciumrohr geführt, um darin Feuchtigkeit und Ammoniak aufzufangen, darauf durch ein Liebig'sches Rohr, welches eine Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat enthielt, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff darin aufnehmen zu lassen, von da weiter über Chlorcalcium durch ein Gefäss, welches Antimonchlorid enthielt, um Elaylgas von diesem aufnehmen zu lassen, darauf wieder durch ein Liebig'sches Rohr, welches eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol enthielt, worin von dem vorhergehenden Gefässe mitgeführte Theile: Salzsäure und ein wenig Elaylchlorür condensirt werden sollten, und darauf endlich über mit Schwefelsäure durchtränkte Bimsteinstücke zu einem Quecksilber-Apparat, worauf die Gase analysirt wurden.

Bei dem einen dieser Versuche geschah die Erhitzung der Kohle in dem Rohre von dem verschlossenen Ende nach dem offenen zu, so dass die Destillationsproducte niemals glühende Kohlen zu durchströmen hatten, und bei dem zweiten Versuche geschah die Erhitzung in umgekehrter Ordnung, so dass nur die ersten Destillationsproducte unverändert hervortreten konnten, während die folgenden eine immer längere Schicht von glühenden Coaks zu durchstreichen hatten, gerade so, wie dieses im Hohofen stattfindet.

100 Theile Steinkohle brachten auf diese Weise hervor:

Coak	68,925
Theer	12,230
Wasser	7,569
Kohlenwasserstoffgas, CH^4	7,021
Kohlenoxyd	1,135
Kohlensäure	1,073
Elayl, CH^2, (ölbildendes Gas)	0,753

Schwefelwasserstoff	0,549
Wasserstoffgas	0,499
Ammoniak	0,211
Stickgas	0,035

Was das Elayl betrifft, welches von dem Antimonchlorid condensirt wurde, so gab dieses letztere bei der Destillation mit wenig Wasser wirklich Elaylchlorür. Wurde aber die ganze Chloridmasse einem Verbrennungsversuche unterworfen, so wurden auf 89,9 Kohlenstoff nur 12,1 Wasserstoff erhalten, was auszuweisen scheinen könnte, dass das Gas auch einen Kohlenwasserstoff enthalten habe, welcher noch reicher an Kohlenstoff ist. Aber dies ist ein nicht ungewöhnliches Verhalten; das Chlor im Elaylchlorür vereinigt sich mit Wasserstoff zu Salzsäure und ein mehr Kohle enthaltender Kohlenwasserstoff von einem höheren Atomgewicht entsteht, wonach also das von dem Antimonchlorid Condensirte ohne einen bemerkenswerthen Fehler für Elayl angenommen werden kann.

Durch Zusammenlegung der Destillations-Producte im Hohofen mit den Producten der Verbrennung der Kohle in dem untersten Theile des Ofens kann also à priori eine Berechnung gemacht werden, was das Hohofengas enthält, und als sie versucht wurde, zeigte sich die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und dem wirklich gefundenen Resultaten ungefähr so nahe, wie 2 verschiedene Analysen desselben Gases. Man kann also sagen, dass der Gegenstand vollständig erforscht ist.

Folgende Tabelle zeigt das Endresultat der Analyse des Hohofengases in verschiedenen Tiefen des Ofens:

Tiefe unter der Gicht nach Fussen.	5	8	11	14	17	20	23	24	34
Stickgas	55,35	54,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,0
Kohlensäure	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,10	10,08	—
Kohlenoxyd	25,97	20,24	23,16	23,16	18,77	19,43	29,97	25,10	37,4
Kohlenwasserstoff, CH^4	3,75	8,23	4,57	6,64	4,31	4,40	1,64	2,33	—
Wasserstoffgas	6,73	6,40	9,33	12,42	7,62	4,83	4,92	5,65	3,1
Elaylgas, CH^2,	0,13	0,85	0,95	1,57	1,38	—	—	—	—
Cyangas	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	1,3

Wir finden hier in einer Tiefe von 23—34 Fuss ei unerwartetes Gas auftreten, nämlich Cyangas. Wohe kommt dieses? Durch Versuche, welche Bunse und Playfair anzustellen gestattet wurde, ist auc diese Frage ausgemittelt worden. Man liess 2 Fus 9 Zoll über der Form ein Loch bohren, in welche eines von ihren Gasleitungsröhren von Schmiedeeise eingesetzt wurde. Man liess es aber hier nicht, wi bei den gewöhnlichen Versuchen, im Innern des Ofen hervorstehen, weil es sonst sogleich abgeschmol zen wäre, sondern es musste nur bis zu einer ge wissen Tiefe in das Mauerwerk eingeschoben wer den. Durch dieses Rohr kam nun ein trübes Ga hervor, welches mit einer leuchtenden gelben Flamm verbrannte, einen weissen Rauch bildend, nicht u ähnlich dem, welcher durch die Verbrennung d Gases bei der Bereitung von Kalium hervorgebrac wird. Das Rohr verstopfte sich bald durch ein darin condensirten Körper, welcher nach dem He ausnehmen des Rohrs als in Wasser lösliches Cya kalium erkannt wurde, und der Theil des Roh welcher am tiefsten in der Mauer gesessen hatte, w mit einer abgesetzten grauen Masse bekleidet, welc aus Cyankalium und Kalium bestand, und welche si

mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Wasser auflöste.

Das Eisenerz enthält ½ Proc. Kali und die Kohle ebenfalls eine Spur davon, 0,07 Theile auf 100 Th. Kohle. Aber wie unbedeutend diese Quantität auch ist, so macht sie doch für 24 Stunden 270 Pfund aus. Dieses Kali wird reducirt und vereinigt sich mit Cyan, gebildet aus Kohle und dem Stickstoff der Luft; in der hohen Temperatur wird es in Gas verwandelt und durch die eingeblasene Luft auf die Weise zersetzt, dass das Kali sich oxydirt und kohlensaures Salz wird, indem Cyan frei wird, welches dann dem Gase folgt und höher hinauf in dem Schacht zersetzt wird. Hierdurch ist auch das Factum erklärt, dass man in mehreren Hohöfen einen Ofenbruch gefunden hat, der Cyankalium enthielt.

Bei der Hervorbringung der gasförmigen brennbaren Producte im Hohofen geht ein bedeutender Theil von dem Brennmaterial verloren, ohne die Wärme zu entwickeln, welche unter anderen Umständen daraus hätte erhalten werden können. Dieser Verlust ist nach ihrer Berechnung so gross, dass nur 18½ Procent von dem Brennmaterial dem Processe zu Gute kommt, der Rest geht in Gestalt von Hohofengas verloren. Aber dieses Gas ist selbst ein Brennmaterial, um so reicher, je näher an der Gicht es abgeleitet wird. Nach ihrer Berechnung kann dieses Gas durch Verbrennung mit atmosphärischer Luft eine Flamme hervorbringen, welche 1635°,2 Thermometergrade hat, und welche also eine grössere Hitze hervorbringt, als zum Schmelzen des Eisens erforderlich ist, so dass sie auf eine zweckmässige Weise zu diesem Endzweck angewandt werden muss.

Sie haben auch gezeigt, wie das Ammoniak, wel-

ches beim ersten Erhitzen der Steinkohlen hervorgebracht wird, in flüssiger Salzsäure aufgefangen und zur Bereitung von Salmiak zu Gute gemacht werden kann.

Neue Säure aus Chloroxamid durch Chlor.

Cloez [1]) hat gefunden, dass sich Chloroxamid (Trichloroxamid, Jahresb. 1847, S. 769), wenn man es mit ein wenig Wasser vermischt in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche legt und diese verschliesst, allmälig in einen anderen krystallisirten Körper verwandelt, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt, die er *Acide Chloracétamique* nennt, weil er den Namen Acide chloracetique für Trichloroxalsäure beibehalten hat. Diesen Namen wollen wir jedoch nicht mit Chloroxaminsäure wiedergeben, weil, wiewohl eine solche noch nicht bekannt geworden ist, sie doch entdeckt werden kann. Diese würde dann aus 1 Atom Chloroxamid und 1 At. Oxalsäure bestehen. Die von Cloez entdeckte Säure hat eine ganz andere Zusammensetzung. Das Chlor wechselt 1 Aequivalent Wasserstoff in dem Chloroxamid aus, und die neue Säure, gehörig aus Wasser umkrystallisirt besteht aus:

	Atome	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	12,1	4	12,3
Wasserstoff	0,8	2	0,5
Stickstoff	7,0	2	7,2
Chlor	71,4	8	71,9
Sauerstoff	8,7	2	8,1

$= C^4H^2N^2Cl^8O^2$. Nach Cloez würde sie *Chloracetaminsäure* heissen. Der Wasserstoffverlust bei der Bildung der Säure kann nur das Oxamid betreffen, und das Chloräquivalent hat das Oxalchlorid, CCl^3, in 2 At. Kohlensuperchlorid, $2CCl^2$, ver

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 305.

wandelt. Aber das Oxamid, auf diese Weise in NHC̈ verwandelt, kann nicht der saure Körper sein, welcher in dieser Säure die Basen sättigt, sondern die Säure muss Kohlensäure sein, und die Zusammensetzung muss mit NHC + C̈ ausgedrückt werden, d. h. sie ist Kohlensäure, verbunden mit Carbimid, einem Körper, welcher entsteht, wenn aus 1 Atom Carbamid 2 Atome Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff austreten, $CH^2C - H^2O = NHC$. Die Formel für die Säure wird dann C̈ + (NHC + 2CCl²), so dass sie *Chlorcarbiminsäure* genannt werden kann. Die gepaarten Kohlensäuren, welche nicht durch Säuren zerstört werden, krystallisiren wasserfrei. Es sind davon mehrere bekannt, wiewohl der Aufmerksamkeit dadurch entgangen, dass sie die Entdecker nicht als gepaarte Kohlensäuren erkannten.

Diese Säure krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, ist farblos oder doch fast ungefärbt. Sie hat einen unangenehmen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und kann einen guten Theil nach unzersetzt sublimirt werden. Sie verändert sich nicht in der Luft, ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und leicht auflöslich in Aether.

Mit den Alkalien bildet sie neutrale Salze, welche in fester Form erhalten werden können. Das Kalisalz gibt, wenn man seine Lösung mit Kali im Ueberschuss kocht, Ammoniak, während Chlorkalium und kohlensaures Kali in der Lösung zurückbleiben. Das Ammoniumoxydsalz trocknet im luftleeren Raume zu einer amorphen Masse ein, welche in der Luft Wasser aufnimmt und sich damit in glänzende Krystallschuppen verwandelt. Es ist neutral und fällt nicht eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Diese Salze verdienen eine grössere Aufmerksamkeit, als Cloez ihnen gewidmet hat.

Cyan. Kolb hatte angegeben, dass man aus wasserhaltigem Kaliumeisencyanür durch eine trockne Destillation mit Braunstein und zweifach-schwefelsaurem Kali Cyangas erhalten sollte. Diese Angabe ist von Harzen-Müller [1]) geprüft worden. Derselbe hat gefunden, dass man auf diese Weise wohl viel Gas erhält, dass aber dieses nicht Cyangas ist, sondern nur von Zersetzungsproducten ausgemacht wird, welche aus Cyanwasserstoffsäure, kohlensaurem Ammoniumoxyd, Cyanammonium, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen.

Schwefelcyan. Jameson [2]) hat unter Liebig's Leitung das sogenannte Schwefelcyan (Jahresbericht 1842, S. 81, 1844, S. 93, und 1846, S. 96) untersucht, welches nach den übereinstimmenden Analysen von Parnell und Völckel aus $C^8H^4N^8S^8O$ besteht. Jameson fand, dass wenn man es mit Wasser kocht, so lange dieses noch etwas auszieht, dasselbe Rhodanwasserstoffsäure auflöst, zugleich mit einer geringen Quantität von einem gelben schwefelhaltigen Körper, während ein dem Schwefelcyan ähnlich aussehender, gelber, pulverförmiger Körper zurückbleibt, welcher die Hälfte des Kohlenstoffs, Schwefels und Stickstoffs verloren hat, und welcher nach seiner Analyse aus $C^4H^4N^4S^4O$ besteht. Das analytische Resultat stimmt völlig mit der Formel überein. Jameson glaubt, dass er aus 1 Aequivalent Rhodanwasserstoffsäure, 1 Aequivalent Rhodan und 1 Atom Wasser bestehe. Damit stimmt wohl die Anzahl der einfachen Atome

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 102.
2) Das. LIX, 339.

überein, aber der Wassergehalt ist nicht sehr wahrscheinlich. Ueber die chemischen Verhältnisse dieses Körpers sind keine Versuche angeführt worden.

Neuer zusammengesetzter Salzbilder.

Im Zusammenhange mit diesen Versuchen hat Jamieson die Bereitung eines neuen Salzbilders angeführt. Löst man das Schwefelcyan in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat auf, so wird Wasserstoffsulfid mit Brausen ausgetrieben, was durch Erhitzen unterstützt wird, und es bleibt eine geringe Quantität von einem braunen Körper unaufgelöst. Die Lösung enthält kohlensaures Kali, Rhodankalium, ein höheres Schwefelkalium und eine Verbindung von Kalium mit einem neuen zusammengesetzten Salzbilder, welcher in dieselbe Klasse gehört, wie die vielen von Völckel entdeckten (Jahresb. 1846, S. 99). Vermischt man die Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich eine Wasserstoffsäure von dem Salzbilder mit Schwefel aus dem Schwefelkalium nieder, aber ein Theil davon bleibt aufgelöst in der Flüssigkeit, neben Rhodanwasserstoffsäure, und kann dann durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit erhalten werden. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und darauf mit verdünntem kaustischem Ammoniak behandelt, welches die Wasserstoffsäure auflöst und den Schwefel zurücklässt. Der Theil des Schwefels, welcher sich mit auflösen kann, wird daraus wieder abgeschieden, wenn man die Lösung einer gelinden Wärme aussetzt. Darauf wird die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt, und nach dem Erkalten die Wasserstoffsäure daraus durch Salzsäure niedergeschlagen. Sie scheidet sich in Gestalt eines schneeweissen Pulvers daraus ab.

Jamieson nennt sie *Schwefelmellonwasserstoffsäure*, ein Name, der um so weniger angenom-

men werden kann, da sie mehrere Aequivalente Wasserstoff, und also einen ganz anderen Körper als *Mellan* enthält. Da so viele Salzbilder aus dieser Klasse ihren Namen nach der Farbe bekommen haben, so wollen wir diesen, weil er farblos ist und, so viel man weiss, ungefärbte Verbindungen gibt, *Achroman*, von *α* privativum, und *Χρωμα*, Farbe, und die Säure *Achromanwasserstoffsäure* nennen.

Sie bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, ist geruch- und geschmacklos, röthet Lackmuspapier, ist nicht flüchtig, und wird bei der trocknen Destillation zwischen + 140° und + 150° zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff gasförmig weggeht und Mellan zurückbleibt. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich ein wenig in siedendem, woraus sie sich beim Erkalten in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen wieder absetzt. In Alkohol und in Aether ist sie fast unauflöslich. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	22,51	6	22,5
Wasserstoff	2,68	8	2,5
Stickstoff	35,02	8	35,0
Schwefel	39,99	4	40,0

$= H + C^6H^6N^8S^4$ = Achr. Sie ist so zusammengesetzt, dass wenn daraus in der Wärme 4 $\acute{H}$ ausgetrieben werden, 1 Atom Mellan, C^6N^8, zurückbleibt Bei der Vereinigung mit Sauerstoffbasen wird das Wasserstoff-Aequivalent gegen 1 Atom von dem Radical der Base ausgewechselt und 1 Atom Wasser gebildet.

Ihre Salze von Alkalien und alkalischen Erden so wie auch die von einigen Metalloxyden, sind lös

lich und geben farblose Krystalle. Sie sind auch in Alkohol auflöslich.

Achromankalium, K Achr + $3\dot{H}$, wird durch Auflösen der Säure in der Wärme in Kalihydrat bis zur Sättigung erhalten. Aus einer gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Prismen an, welche dem ein- und einachsigen System angehören. Der Wassergehalt beträgt 11,98 Procent, und er geht nicht eher völlig als über + 100° weg. Das Salz wird von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Es gibt beim Erhitzen in einer Retorte Schwefelammonium und Cyanwasserstoffsäure, mit Zurücklassung eines löslichen Salzes, in dessen Lösung durch Salzsäure ein geléeähnlicher Niederschlag entsteht.

Achromannatrium, Na Achr + $3\dot{H}$, krystallisirt in fettglänzenden, breiten, durchsichtigen Tafeln, und bei raschem Abkühlen in kleinen, perlmutterglänzenden Blättern. Es enthält 12,9 Proc. Wasser, welches bei + 130° weggeht.

Achromanbarium, Ba Achr + $5\dot{H}$, wird durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt gebildet, wenn man das Kochen fortsetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Die Lösung wird dann filtrirt und verdunstet. Das Salz schiesst in Nadeln an, welche Diamantglanz haben und sich leicht in Wasser auflösen. Der Wassergehalt beträgt 16,5 Proc., und geht unter + 130° weg.

Achromanstrontium, Str Achr + $4\dot{H}$, schiesst in grossen, wachsglänzenden, durchsichtigen Tafeln an, welche dem ein- und einachsigen System angehören. Der Wassergehalt beträgt 14,95 Proc. und geht bei + 120° daraus weg.

Achromancalcium, Ca Achr + 2Ḣ, bildet glasglänzende Krystalle von der Form des Axinits. Der Wassergehalt beträgt 9,14 Proc. und geht bei + 120° weg.

Achromanmagnesium, Mg Achr + 6Ḣ, schiesst in feinen, glasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln an. Der Wassergehalt beträgt 23,92 Proc. und geht bei + 120° weg.

Achromansilber, Ag Achr, ist ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Es ist wasserfrei, schwärzt sich nicht im Lichte und verträgt + 100° ohne Veränderung.

Mellan. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 165, die mit der Ansicht von Liebig im Widerspruch stehenden Behauptungen von Laurent und Gerhardt in Betreff der Zusammensetzung und Natur des Mellans an, deren Richtigkeit diese letzteren jedoch damals noch nicht durch positive Versuche erwiesen hatten. Ihre Untersuchungen sind seitdem bekannt gemacht worden [1]).

Wir wollen sie in der Kürze durchgehen. Was Liebig Mellan genannt hat, wird als Rückstand bei der trocknen Destillation gewisser Körper erhalten, indem man diesen Rückstand eine Weile im gelinden Glühen erhält. Körper dieser Art sind das sogenannte Schwefelcyan, die Xanthanwasserstoffsäure, Melam, Melamin, Ammelid, Chlorcyanamid, und Verbindungen von Chlor- oder Bromcyan mit Ammoniak. Sie haben jedoch darunter nicht Liebig's zuletzt angegebene Bereitungsmethode aus Mellanquecksilber angeführt, welche dieser aus dem Grunde vorgeschrieben hat, weil die übrigen nicht sicher ein wasserstofffreies Präparat liefern.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 85.

Laurent und **Gerhardt** haben es nach mehreren Methoden bereitet, aber sie ziehen es vor, dasselbe aus nicht schwefelhaltigen Körpern zu bereiten, weil das Austreiben der letzten Spur von Schwefel eine so hohe Temperatur erfordert, dass man zu viel von dem Rückstande verliert.

Ihre ersten Versuche betreffen das Mellan, welches bei der trocknen Destillation von Chlorcyanamid zurückbleibt. Sie stellen ihre analytischen Resultate, worin C = 75,0 und H = 6,25 ist, auf folgende Weise auf:

	Gefunden.				Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,0	35,8	36,4	35,73	6	36,0
Wasserstoff	1,7	1,8	1,7	1,77	3	1,5
Stickstoff	61.3	62,4	61,9	62,50	9	62.5.

Was zuerst bei Betrachtung dieser Resultate in die Augen fällt, ist die Anwendung halber Aequivalente von Wasserstoff und Stickstoff, d. h. $1\frac{1}{2}$ Äquiv. Wasserstoff und $4\frac{1}{2}$ Aequiv. Stickstoff. Dies dürfte jedoch Bezug haben auf ihre sogenannten Gesetze für organische Zusammensetzungen, welche im vorigen Jahresberichte, S. 166, angeführt wurden, und welche, wenn sie stattfinden sollen, solche Ausnahmen von *allgemeinen* Verhältnissen erfordern. Vergleicht man dann ihr Resultat, berechnet nach ganzen Aequivalenten, mit **Liebig's** Angabe über die Zusammensetzung des Mellans, so erhält man 2 Aequivalente Mellan, verbunden mit 1 Aequivalent Ammoniak = $2\,C^6N^8 = N^2H^6$. Aber dabei bleibt es immer merkwürdig, dass diese Analysen sämmtlich 0,2 bis 0,3 Proc. Wasserstoff zu viel gegeben haben, was wohl ausweist, dass die berechnete Formel einen Fehler hat, weil ein so grosser Fehler von 0,2 bis 0,3 Proc. Wasserstoff ganz undenkbar ist, ohne dass diess

von Wasser herrühren sollte, dessen Sauerstoff 8 Mal grösser als 0,2 oder 0,3 ist, von dem sich aber in dem gefundenen Resultate keine Spur zeigt. Im Uebrigen stimmt ihr Resultat mit Völckel's Analyse des Glaucens (Jahresb. 1846, S. 120) überein, was sie auch anerkennen. Aber Völckel hat dafür die wahrscheinlichere Formel $C^4H^2N^6$ gegeben.

Daraus folgt dann wiederum, dass Laurent's und Gerhardt's Mellan Völckel's Glaucen ist; aber folgt daraus auch wohl, dass Mellan und Glaucen einerlei Körper sind? Dies ist die Hauptfrage in dem Streit. Wir werden sehen, dass es sich nicht so verhält.

Darauf kommen sie zur Erklärung, wie Glaucen (wir wollen bis auf Weiteres diesen Namen anwenden [1])) entsteht:

1. Aus *Chlorcyanamid.* Sie bereiteten diesen Körper aus krystallisirtem Chlorcyan, indem sie es mit verdünntem Ammoniak digerirten, wobei sich Salmiak in der Flüssigkeit auflöste, und das Amid zurückblieb, in Gestalt eines weissen Pulvers, welches von ihnen analysirt und aus $C^3H^4N^5Cl$ zusammengesetzt gefunden wurde. Nach ganzen Aequivalenten gibt dies $C^6H^8N^{10}Cl^2$, und dies lässt sich wiederum

1) Es ist ein tadelnswerther Advocatenkniff, dem Glaucen den Namen Mellan zu geben, darum weil Liebig, ehe noch das Glaucen entdeckt war, es für Mellan angesehen hat. Denn Liebig hat ausdrücklich erklärt, dass welche fremden Körper auch diesen, Mellan enthaltenden Rückständen von der trocknen Destillation eingemengt sein könnten, er doch nichts anderes für Mellan halte, als denselben Körper, welcher im Mellankalium mit Kalium verbunden ist. (S. Jahresb. 1846, S. 96).

reduciren zu $C^6N^8 + NH^4Cl$, oder zu einer Verbindung von 1 Atom Mellan und 1 Atom Salmiak. Diese letztere Darstellung, mag sie richtig sein oder nicht, gibt doch einen Begriff von der Zersetzung beim Erhitzen. Denn sie fanden, dass bei der trocknen Destillation des Chlorcyanamids die Hälfte des Chlors in Gestalt von Salmiak erhalten wird, so dass man aus 2 Atomen $C^6N^8 + NH^4Cl$ ein Aequivalent HCl, 1 Aequivalent NH^4Cl und 1 Atom von $2C^6N^8 + NH^6$, oder Glaucen bekommt. Sie zeigen dabei mit Citaten aus Liebig's Arbeit, dass dieser den Chlorgehalt in dem Chlorcyanamid nur halb so gross angenommen hat, wie er es nach ihren Versuchen ist, und dass derselbe die Entwickelung von Salzsäure bei der trocknen Destillation übersah. Es entsteht dabei die Frage, ob dieses Chlorcyanamid das einzige ist, welches hervorgebracht werden kann, was jedoch deutlich hätte ausgemittelt werden müssen. Denn wenn man durch eine gewisse Behandlung ein Chlorcyanamid erhalten kann, dessen Zusammensetzung sich durch $2C^6N^8 + NHCl$ ausdrücken lässt, so hat Liebig Recht, indem es bei der trocknen Destillation Salmiak gibt und C^6N^8 oder Liebig's Mellan zurücklässt. Es ist nicht meine Absicht, in dieser Frage auf irgend eine Weise zu Liebig's Vertheidigung aufzutreten, oder die Glaubwürdigkeit der beiden französischen Chemiker zu vermindern; ich wünsche nur zu einer sicheren Kenntniss zu gelangen, und hebe hervor, was ich in den Angaben hinkend erkenne. Ausserdem wenn die Streitenden so offenbar Probabilitäts-Theorien ergeben, so wechselseitig erbittert sind, und es sich so angelegen sein lassen, einander ihren wissenschaftlichen Werth herabzusetzen, wie es hier der Fall ist, so wird für den

Unpartheiischen die Unsicherheit über das, was richtig ist, um so viel grösser.

Laurent und Gerhardt lösten das Chlorcyanamid in kaustischem Kali auf und bekamen aus der Auflösung durch Salzsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag, welchen sie nicht analysirten, aber von den sie angeben, dass er, wenn man ihn in starker Salpetersäure auflöst und die Lösung weiter concentrirt, nadelförmige Krystalle gibt, welche durch Wasser zersetzt werden. Würde die Lösung in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so schieden sich glänzende blättrige Krystalle von Ammelid-Silberoxyd ab (Jahresb. 1839, S. 134).

Wurde die Lösung des Amids in Kali mit Essigsäure gefällt, so entstand ein kalihaltiger Niederschlag, welcher, in siedendem Ammoniak aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, eine Verbindung in Gestalt eines weissen Pulvers gab, die sich nicht im Lichte schwärzte, und welche sie nach ihrer Weise als aus $C^3H^4N^5AgO$ zusammengesetzt berechnen; aber sie gründen diese Berechnung nur auf das Silber, welches beim Verbrennen davon zurückblieb.

Hierbei bleibt immer die Frage übrig, was war das, was Salzsäure aus der Lösung des Chlorcyanamids in Kali ausfällte? War es Ammelid? oder war es ein Körper, welcher durch starke Salpetersäure in dieses verwandelt wird, ähnlich wie beim Melam, woraus Ammelid auf diese Weise erhalten wird?

2. Aus *Ammelid*. Sie haben gezeigt, dass der Körper, in welchen Urenoxyd-Ammoniak durch gelindes Erhitzen verwandelt wird (Jahresb. 1847, S. 866), und welcher von Liebig und Wöhler nach der Formel $C^6H^8N^8O^4$ zusammengesetzt gefunden wurde, Ammelid ist. Laurent und Gerhardt zei-

gen, dass diese die richtige Zusammensetzung des Ammelids ist, was wohl auch daraus eingesehen werden kann, dass das unter Liebig's Leitung von Knapp (Jahresb. 1839 S. 124) erhaltene Resultat = $C^8H^7N^9O^2$ unmöglich richtig sein kann. Die Erhitzung des Urenoxyd-Ammoniaks ist die beste und billigste Methode zur Bereitung dieses Körpers, von dem man ungefähr die Hälfte vom Gewicht daraus erhält.

Wird Ammelid bis zur Sättigung in siedendem kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so schlägt sich Ammelid-Silberoxyd nieder, dessen Zusammensetzung sie zu $C^3H^5N^4AgO^2 = C^6H^6N^8O^2 + Ag$ berechnen. Diese Verbindung unterscheidet sich von der oben angeführten, wie der Leser leicht bei einer Vergleichung damit erkennen wird, in dem Gehalte an Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, ohne dass man einen Grund dafür einsieht, im Fall beide aus einer Lösung von Ammelid in Ammoniak erhalten waren. Auch zeigt sich bei der Vergleichung der jetzt gegebenen Formel für das Ammelid-Silberoxyd, dass das Ammelid durch die Vereinigung mit Silberoxyd nur 1 Aequivalent Wasserstoff, aber 2 Atome Sauerstoff verloren hat. Für die Verwendung des einen Atoms wird hier keine Rechenschaft gegeben. Oder sind Druckfehler in den Zahlen die Ursache?

Wird das Ammelid der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht keine Spur von Wasser, sondern zuerst Ammoniakgas, darauf wasserhaltige Cyansäure, und zuletzt bleibt Glaucen zurück. 6 Atome Ammelid geben 6 Atome wasserhaltiger Cyansäure, 1 Atom Cyanurensäure = $C^2H^2N^2O^2$, 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Glaucen = $2C^6N^8 + NH^3$.

Ich übergehe ihre Erklärung, wie das Glaucen aus Ammelin, Melam und Xanthanwasserstoffsäure entsteht, weil dies schon von Völkel erforscht worden ist. Auch ist von ihnen die Verwandlung des sogenannten Schwefelcyans darin erklärt worden. Sie analysirten das Schwefelcyan und fanden es zusammengesetzt aus $C^6H^2N^6S^6$, ohne dass das Atom Sauerstoff, welches so viele vor ihnen als einen Bestandtheil desselben nachgewiesen haben, aufgenommen worden ist, und ohne dass sie darüber etwas anderes äussern, als dass sie es besser zu bereiten und zu analysiren verstanden hätten, wie Parnell und Völckel.

In Betreff der Reactionen des Glaucens mit Kali erkennen sie, dass sie keine so sichere Resultate erhalten hätten, um darauf schon etwas bauen zu können. Durch die Behandlung des Glaucens mit Kali haben sie die krystallisirende Verbindung erhalten, welche von Liebig als Mellankalium erkannt wurde. Aber, sie ist oft von ungleicher Zusammensetzung, und sie erfordert, wenn sie ein constantes Präparat werden soll, dass das Kochen mit dem Kali hinreichend lange Zeit fortgesetzt werde. Bei einem Versuche, wo das Kochen nicht lange genug stattgefunden hatte, fällten sie die sogenannte Mellanwasserstoffsäure, und sie fanden dann, dass diese hauptsächlich von Ammelid ausgemacht wurde, welches, da das Glaucen aus Schwefelcyan bereitet worden war, ausserdem gefällten Schwefel eingemengt enthielt. Bei einem anderen Versuche, wo die Verwandlung vollständig geschehen war, konnten sie die gefällte Mellanwasserstoffsäure nicht völlig von Kali befreien. Sie haben bei ihrer Analyse nur den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und lassen also hier vieles zu

wünschen übrig. Aber das von ihnen erhaltene Resultat stimmt am besten mit der Formel $C^6H^4N^8O$ überein, was nach der Liebig'schen Ansicht 1 Aequivalent Mellanwasserstoffsäure und 1 Atom Wasser entspricht $= C^6N^8H^2 + \dot{H}$. Das Mellansilber wurde durch Auflösen dieser Säure in kaustischem Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Das analytische Resultat stimmte am nächsten mit $C^6H^2N^8AgO$ oder mit $C^6N^8Ag + \dot{H}$ überein. Es fragt sich dann, ob dieses Wasser darin als Wasser oder als Wasserstoff und Sauerstoff enthalten ist. Liebig trocknete sein Salz bei + 180°, aber Laurent und Gerhardt nur bei + 100°. Man versteht nicht, wenn es sich um eine *solche* Frage handelt, warum es die französischen Chemiker nicht auch bei derselben Temperatur trockneten, wenn sie es nicht deshalb unterliessen, um nicht Liebig's Resultat zu erhalten. Denn ihre und Liebig's Resultate für den Kohlenstoff, Wasserstoff und das Silber kommen einander sehr nahe, nur mit dem Unterschiede, welchen eine höhere Trocknungs-Temperatur bei Liebig's Versuchen bewirken konnte.

Dagegen fanden sie, dass wenn man Glaucen mit Kalium in einer höheren Temperatur behandelt, es sich damit unter Feuer-Phänomen und mit Entwickelung von Ammoniak vereinigte, und dass die zurückbleibende Verbindung C^6N^8K ist, was mit Liebig's Analyse übereinstimmt.

Will man sich nun Rechenschaft geben, wie der Streit, so weit diese Untersuchungen reichen, unpartheiisch entschieden werden kann, so kommt man zu dem Endresultat:

1. Dass Liebig häufig Glaucen für Mellan angesehen hat. Aber dabei ist es doch nicht sicher ausgemittelt worden, ob es nicht vielleicht möglich ist, von Glaucen durch zweckmässiges Erhitzen zuletzt 1 Aequivalent Ammoniak zu entfernen, und dadurch 2 Aequivalente Mellan übrig zu behalten, was doch noch eine Hauptfrage ist.

2. Dass Laurent und Gerhardt dargelegt haben, dass eine solche Verbindung existirt, welche Liebig Mellankalium nennt, zusammengesetzt nach der Analyse des letzteren aus $C^6N^8 + K$. Dadurch wird es höchst wahrscheinlich, dass die Silberverbindung $= C^6N^8Ag + \dot{H}$ ist, woraus aber die Entfernung des Wassers eine höhere Temperatur erfordert, als man erwartet, und dass die Mellanüre im Allgemeinen eine grosse Neigung haben, Wasser aufnehmen und schwierig wieder zu verlieren.

3. Dass Liebig in der Hauptfrage Recht hat, welche darin besteht, dass ein aus Kohlenstoff und Stickstoff nach dem Verhältniss von C^6N^8 zusammengesetzter Salzbilder, das Mellan, existirt, welches sich mit Kalium (und mit anderen Metallen) vereinigen kann.

Metalle. Glühen in Alkohol-Dämpfen.

Reinsch [1]) hat zu zeigen gesucht, dass Metalle im Allgemeinen, wenn sie auf Asbestfasern, die man mit ihrer Lösung durchtränkt hat, reducirt worden sind, in der Davy'schen Glühlampe glühen. Nicht bloss auf diese Weise vergoldete oder versilberte Fasern, sondern auch solche, welche mit Eisen, Nickel, Kobalt, Blei u.s.w. überzogen worden sind, können in Alkoholdampf zum Glühen gebracht werden. Er taucht zuerst einen Asbestfaden in die Lösung von einem Eisenoxydsalze, dann in kaustisches Ammoniak,

1) Journ. für pract. Pharm. XII, 359.

darauf zieht er ihn rasch durch heisses Wasser, trocknet und glüht ihn in einer Alkoholflamme. Wird dieser Faden spiralförmig um den Draht einer Lampe gedreht, so glüht er stärker als Platindraht. Für die anderen Metalle taucht man den Faden zuerst in die Lösung des Metallsalzes und darauf in die Lösung von oxalsaurem Ammoniak, worauf er getrocknet und einen Augenblick lang in einer Spiritusflamme geglüht wird. Diese Fäden glühen, wenn man sie auf eine gleiche Weise anwendet, dann eine kürzere oder längere Weile, je nachdem sie sich rascher oder langsamer durch die sie umgebende Luft verändern. Zinn und *Antimon* schwieriger, Quecksilber einen Augenblick, aber Zink und Mangan bringen kein Glühen hervor.

Aber Böttger[1]) hat gezeigt, dass, ungeachtet diese Versuche wirklich so ausfallen, wie Reinsch angegeben hat, was übrigens schon Döbereiner und Andere lange vorher gezeigt hatten, es hier doch nicht das Metall ist, welches wirkt, sondern das Oxyd davon. Chromoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Braunstein u. s. w. bewirken ganz dasselbe, wenn man sie an Asbest befestigt, diesen in der Flamme einer Spiritusflamme erhitzt, darauf die Flamme ausbläst und den Docht mit dem erhitzten oxydhaltigen Asbest berührt, wobei dieser sogleich ins Glühen kommt und so lange fortglüht, als Alkohol von dem Dochte abdunstet.

Reduction der Metalle durch Kohle.

In Bezug auf die von Leplay und Laurent aufgestellte Theorie, dass feste Kohle nicht Metalle reduciren könne, sondern dass dieses nur durch Kohlenoxydgas geschehe (Jahresbericht 1839, S. 155),

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 117.

hat Gay-Lussac [1]) dargelegt, dass wenn auch die Versuche, auf welche sich diese Ansicht gründet, dass nämlich Kohlenoxyd in höherer Temperatur viele Metalle reducirt, richtig sind, sie doch nicht beweisen, was jene zu beweisen geglaubt haben; denn es werden mehrere leicht reducirbare Metalloxyde, wenn man sie mit fein zertheilter Kohle vermischt, in einer Temperatur dadurch reducirt, worin auf Kosten der Luft noch kein Kohlenoxyd gebildet werden kann, und Silberoxyd z. B. wird augenblicklich mit einer Art Explosion reducirt. Ausserdem werden auch solche Metalle durch Kohle in fester Form reducirt, welche Kohlenoxyd nicht zu reduciren vermag. Gegen ihre Behauptung, dass die Caementation unmöglich sei, d. h. dass sich ein fester Körper dem anderen nicht mittheilen könne, wie dies z. B. beim Stahl und Gusseisen der Fall ist, hat er im Ganzen dieselben Beweise angeführt, wie ich im Jahresberichte 1839. Es ist in der That befriedigend, wenn man, wenigstens zuweilen, eine Stimme von der älteren, soliden französischen Schule sich gegen die leichte Art, mit der die neue ihre Theorien aufstellt, erheben hört.

Metalle mit Cyankalium.

Bekanntlich werden mehrere Metalle in völlig metallischer Form von Cyankalium auf nassem Wege aufgelöst, worauf die Lösung alkalischer ist als vorher. Zur Ausmittelung dieses Verhaltens hat Elsner [2]) mehrere Metalle in einer luftfreien Lösung von Cyankalium aufzulösen versucht, und er hat dabei gefunden, dass sich *Platin, Quecksilber* und *Zinn* gar nicht darin auflösen, ob sich die Flüssigkeit dabei mit der Luft in Berührung befindet oder nicht. *Gold, Silber* und *Cadmium* werden ebenfalls nicht

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 221.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 441.

in einem vollkommen angefüllten und luftdicht verschlossenen Gefässe aufgelöst. Ist aber die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so absorbirt jene aus dieser Sauerstoffgas, wodurch sich Kali bildet, während das Kalium durch das vorhandene Metall ersetzt wird, was sich dabei in demselben Verhältnisse auflöst. *Eisen*, *Nickel*, *Zink* und *Kupfer* werden bei Abschluss der Luft unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, indem sich das Kalium auf Kosten von Wasser oxydirt. Es will hier scheinen, dass die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen mit diesen Metallen so gross ist, dass ein Theil Kalium, wenn es Sauerstoff vorfindet, verdrängt werden kann.

Alkali und Erden bildende Metalle. Verhalten der Alkalien zu Schwefel.

Fordos und Gelis [1]) haben eine sehr schöne und interessante Arbeit über das Verhalten der Alkalien zu Schwefel auf nassem und auf trocknem Wege ausgeführt, worin wichtige Berichtigungen älterer Ansichten gemacht worden sind.

Sie haben dargelegt, dass wenn man kohlensaures Kali gehörig trocken mit so viel Schwefel vermischt, als zur Bildung von Quintisulfuretum erforderlich ist, dann einen Glaskolben bis an den Hals damit anfüllt, welcher letztere mit einem zum Quecksilber-Apparat führenden Gasleitungsrohr versehen ist, und in einem Oelbade erhitzt, die Masse bei + 108°, dem Schmelzpunkte des Schwefels, anfängt Kohlensäuregas zu entwickeln, was dann fortschreitet, während sich die Temperatur allmälig erhöht, und bei + 180° damit endigt, indem dann kein kohlensaures Kali mehr übrig ist. Die in Wasser lösliche Masse, welche dabei gebildet wird, besteht dann aus 1 At. neutralem dithionigsauren Kali und aus 2 At. Quinti-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 86.

sulfuretum $= \dot{K}\ddot{S} + 2\overset{\prime\prime\prime}{K}$. Es ist keine Spur von Schwefelsäure darin enthalten. Ihre analytischen Versuche wurden äusserst einfach ausgeführt, aber mit einer besonderen Sorgfalt auf die Weise, dass sie eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, deren Salzgehalt in einem bestimmten Volum davon genau bestimmt worden war (titrée), und eine ähnliche frisch bereitete Lösung von Jod in Alkohol anwandten. Mit der ersteren, in einem bestimmten Volum angewandt, wurde die Lösung mit der für diese Operationsweise gewöhnlichen Vorsicht ausgefällt, bis jede Spur von gelber Farbe verschwunden war, wo dann die Quantität des zersetzten Schwefelkaliums leicht nach dem verbrauchten Volum von der Zinksalzlösung zu berechnen war. Die überstehende Flüssigkeit, noch mit einem geringen Ueberschuss von dem Zinksalze wegen eines möglichen Rückhalts an kohlensaurem Kali versetzt, wurde filtrirt, das Schwefelzink ausgewaschen, und darauf die Lösung mit Jodtinktur vermischt, bis ein neuer Tropfen davon anfing eine Spur von Färbung hervorzubringen (Vergl. Jahresb. 1845, S. 252). Der Verbrauch von diesen Reagentien entsprach genau der oben angeführten Theilung.

Mit kohlensaurem Natron beginnt die Entwickelung von Kohlensäuregas erst bei einer viel höheren Temperatur, und sie ist erst bei $+ 275^0$ beendigt. Die in Wasser lösliche Masse enthält dann aber, ausser dithionigsaurem Natron, auch eine nicht so unbedeutende Portion von schwefelsaurem Natron.

Die älteren Versuche, welche immer erst mit dem Glühen der Masse beendigt wurden, führten zu dem Resultat, dass der Rückstand aus $\dot{K}\ddot{S} + 3\overset{\prime\prime\prime}{K}$ zusammengesetzt sei, was auch wirklich der Fall ist. Aber

Fordos' und Gelis' Versuche legen dar, dass die Theilung von Anfang an in einer niedrigeren Temperatur geschieht, worin nur $\frac{4}{8}$ von dem Kali Schwefelkalium bilden. Durch Glühhitze wird darauf das dithionigsaure Kali zersetzt, selbst wenn es isolirt derselben ausgesetzt wird, auf die Weise, dass von 4 Atomen dithionigsaurem Kali 3 Atome $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$ und 1 Atom $\overset{,,,,,}{K}$ entstehen, wodurch sich 4 ($\dot{K}\ddot{S}$ + $2\overset{,,,,,}{K}$) in 3 ($\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$ + $3\overset{,,,,,}{K}$ verwandeln.

Bei der Vereinigung der alkalischen Hydrate mit Schwefel auf nassem Wege ist die Theilung nach den von *ihnen* angestellten Versuchen ganz dieselbe, und vermischt man die erhaltene Lösung mit Alkohol, so *bleibt* das Quintisulfuretum aufgelöst, während neutrales dithionigsaures Kali niedergeschlagen wird.

Sie haben inzwischen die Beobachtung gemacht, dass wenn die Vereinigung im Sieden geschieht, sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und mehr Schwefel aufgelöst wird, selbst wenn man das Pentasulfuretum allein anwendet.

Zur Erklärung dieses Verhaltens wenden sie H. Rose's Ansichten über das Schwefelbarium und Schwefelcalcium an, wenn man diese in Wasser auflöst (Jahresb. 1843, S. 101, und 1844, S. 111). Aber auch dadurch wird die Ursache dieser Reaction nicht recht klar.

Bei meinen Versuchen über die Schwefelverbindungen der Alkalien auf nassem Wege hatte ich $\dot{K}\ddot{S}^3$ + $3\overset{,,,,,}{K}$ gefunden. Sie bemerken, dass durch die angeführte Reaction mehr Schwefel in der von mir untersuchten Lösung enthalten gewesen sei, und dass sich bei der von mir angewandten Methode, durch

Kupferoxyd den Schwefel aus dem Sulfuretum auszufällen, nicht bloss Schwefelkupfer hätte bilden müssen, sondern auch dithionige Säure aus dem Sauerstoff des Kupferoxyds.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass das von Fordos und Gelis angeführte Resultat das richtige ist, aber das Kupferoxyd wurde bei meinen Versuchen nicht zu der Analyse angewandt, sondern nur als Reactionsmittel zur Prüfung. Die erhaltene mit Schwefel im Sieden gesättigte Lösung wurde mit Königswasser oxydirt, bis sich der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt hatte, diese durch Chlorbarium ausgefällt und nach dem schwefelsauren Baryt die Zusammensetzung berechnet. Dadurch wurden auf 4 Atome Kali 21 Atome Schwefel erhalten, anstatt 16, welche es nach Fordos und Gelis sein müssten. Dieser Zuschuss von etwas mehr als 1 Atom Schwefel für jedes Atom Kalium dürfte sich aus der vorhin angeführten Reaction bei der siedenden Behandlung erklären lassen.

Löslichkeit der Metalloxyde in Kalilauge. Völcker [1]) hat dargelegt, dass Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und Kobaltoxyd in einer nicht so unbedeutenden Quantität von starker Kalilauge aufgelöst werden. Eisenoxyd färbt die Lauge, wenn es sich darin auflöst, gelblich. Er bemerkt dabei, dass man beim Scheiden der Thonerde von Eisenoxyd keine starke Kalilauge anwenden dürfe, sondern dass es besser sei, die Behandlung mit einer schwächeren Lösung zwei bis drei Mal zu wiederholen. Kobaltoxyd und Kupferoxyd lösen sich in grösserer Menge auf. Die Lösung des letzteren wird nicht durch Verdünnung gefällt. Wird die Lösung zur Trockne ver-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 34.

dunstet und der Rückstand schwach geglüht, so färbt sich die Masse blau und beim Lösen in Wasser grün. Sättigt man sie mit Chlor, so schlägt sich Kupferoxyd unter Gasentwickelung nieder.

Ammonium und Ammoniak. Verwandlung in Salpetersäure.

Dumas [1]) hat durch Versuche gefunden, dass feuchte atmosphärische Luft, wenn man sie mit Ammoniakgas gemengt über kohlensauren Kalk, der mit Kali durchfeuchtet ist und in einer Temperatur von + 100° erhalten wird, leitet, im Laufe von einigen Tagen eine nicht unbedeutende Quantität von salpetersaurem Kali hervorbringt.

Ammoniak in Gletschereis.

Horsford [2]) hat durch Versuche ausgemittelt, dass das Gletschereis vom Glacier de Boisson am Montblanc kohlensaures Ammoniak enthält, einem millionten Theil vom Gewicht des Eises an kaustischem Ammoniak entsprechend. Das Eis wurde in Genf geschmolzen, mit wenig Schwefelsäure gesättigt, bis auf ein geringeres Volum verdunstet und dann unter Liebig's Leitung in Giessen genauer untersucht.

Schwefelammonium im Hagel.

Peltier [3]) hat berichtet, dass, am 27 Jan. 1846 um 1 Uhr des Nachts über Doué-la Fontaine (Maine et Loire) ein Hagelschauer mit dem heftigsten Donner begleitet stattgefunden habe. Der Hagel bedeckte die Erde bis zu $0^m,15$ Höhe und verbreitete in einem geschlossenen Gartenraume einen schwach hepatischen Geruch. Nach dem Schmelzen entwickelte das Wasser davon Schwefelwasserstoff, erkennbar, wenn eine Säure zugesetzt wurde. Durch einen Zusatz von Kalkhydrat entwickelte es einen bemerkbaren Geruch nach Ammoniak, welches ein darüber ge-

1) Chemic. Gaz. Nro 102. 31.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 113.
3) Journ. de Ch. med, 3 Ser. II, 267.

haltenes, geröthetes Lackmuspapier wieder blau färbte. Durch eine Lösung von Bleizucker entstand ein zwar schwacher, aber doch deutlicher Niederschlag von Schwefelblei.

Löslichkeit der Thonerde in kaustischem Ammoniak.

Malaguti und Durocher.[1]) haben auf die Löslichkeit der Thonerde in kaustischem Ammoniak aufmerksam gemacht. Es ist eine bereits bekannte Sache, welche sich insbesondere deutlich zeigte, wenn sie als eine weniger kostbare Methode angegeben wurde, bei Mineralanalysen die Thonerde aus der Lösung in Kalilauge durch Salmiak niederzuschlagen, wobei man ohne Verdunstung der Flüssigkeit niemals die Thonerde völlig wieder bekam. Für die, welche Mineralanalysen zu machen pflegen, und überlegen, was sie thun, hat diese Löslichkeit in kaustischem Ammoniak keine grosse Bedeutung, weil man nicht mehr kaustisches Ammoniak zusetzt, als zur Fällung erforderlich ist, oder bis ein kaum bemerkbarer Ueberschuss hinzugekommen ist. Inzwischen ist jene Arbeit verdienstvoll und sie weist aus, welchen Fehlern man sich durch grosse Ueberschüsse aussetzen kann. Sie schliessen mit der Bemerkung, dass Schwefelammonium die Thonerde vollständig ausfällt, ohne dass sich etwas darin auflöst. Es ist zu bedauern, dass dieses Fällungsmittel nur in gewissen Fällen angewandt werden kann, weil es mit der Thonerde Körper ausfällt, die durch Ammoniak nicht gefällt werden, und häufig in einer Form, welche die Abscheidung der Erde bedeutend verwickelt, so dass sich seine Anwendung hauptsächlich auf die Fällung der Thonerde beschränkt, wenn sie sich in der Lösung allein befindet.

---

1) Ann. de. Ch. et de Phys. XVII, 421.

Riegel [1]) bereitet krystallisirtes Barythydrat auf die Weise, dass er eine Lösung von Schwefelbarium, welches in gewöhnlicher Art auf trocknem Wege bereitet worden ist, mit einer hinreichenden Quantität von fein geriebenem Braunstein kocht, bis alle Reactionen auf vorhandenen Schwefel verschwunden sind. Die Flüssigkeit wird siedend filtrirt, und erkalten gelassen, wobei das Barythydrat in platten, vierseitigen und vierseitig zugespitzten Prismen anschiesst. Die Mutterlauge ist Barytwasser und enthält keinen dithionigsauren Baryt.

Barythydrat.

Bussy [2]) hat auf das Talkerdehydrat als Gegengift gegen *Arsenik* aufmerksam gemacht, nachdem er gefunden hatte, dass arsenigsaure Talkerde eben so *unlöslich* und deshalb eben so wenig giftig ist, wie arsenigsaures Eisenoxyd. Aber das dazu anzuwendende Talkerdehydrat muss sich in einem gelatinösen Zustande befinden und anders beschaffen sein, als wie wir es gewöhnlich kennen. Die Talkerde hat nämlich die Eigenschaft, in zwei verschiedenen Modificationen aufzutreten, gleichwie mehrere andere Körper. Die scharf geglühete Talkerde ist in einen indifferenten Zustand übergegangen, und sie vereinigt sich nicht mit Wasser. Eine weniger geglühete Erde vereinigt sich sehr langsam damit, und sie bildet dann allmälig das Hydrat ohne ihre erdige Form zu verändern. Auch dieses Hydrat ist es nicht, welches angewandt werden kann. Bussy empfiehlt das auf folgende Weise bereitete:

Talkerdehydrat. Anwendung als Gegengift.

Die leichte, aber nicht die körnige, Magnesia alba wird in einen hessischen Tiegel gebracht, so dass

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 105.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 81.

dieser damit zur Hälfte angefüllt ist, und dann zwischen Kohlen, welche schon glühend sind, langsam und vorsichtig unter stetem Umrühren mit dem Stiel einer Thonpfeife oder mit einem eisernen Spatel erhitzt. Der Tiegel darf nicht heisser werden, als dass er höchstens im Boden anfängt zu glühen, um Kohlensäure und Wasser in der möglichst niedrigen Temperatur auszutreiben, welche dazu erforderlich ist. Wenn sich dann eine kleine Probe davon in Salzsäure ohne Brausen auflöst, so ist sie fertig. Die Prüfung, dass sie richtig bereitet worden ist, besteht darin, dass man sie mit ihrer 25fachen Gewichtsmenge Wassers anrührt, worin sie zu einer Gallert von Talkerdehydrat aufquellen muss; geschieht diess nicht, so ist sie zu stark gebrannt worden.

Man kann das Hydrat auf nassem Wege bereiten, wenn man schwefelsaure Talkerde in ihrer 25fachen Gewichtsmenge Wassers auflöst und die Lösung mit etwas weniger als mit einem gleichen Atomgewicht Kalihydrat vermischt, welches frei von Kohlensäure ist. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, ein Paar Mal mit Wasser abgespült und ausgepresst. Es ist unumgänglich erforderlich, dass er keinen Ueberschuss an Kali enthält, indem sich daraus giftiges arsenigsaures Kali vorzugsweise bilden würde.

Als Gegengift gegen Arsenik werden 3—4 Drachmen Talkerde für jede Stunde, 10 bis 12 Stunden lang gegeben. Nach bereits glücklich ausgefallenen Versuchen an Hunden wurde sie auch bei einer Person angewandt, welche 15 Grammen arseniger Säure genommen hatte. Durch Anwendung von 10[illegible] Grammen Talkerde, welche innerhalb 10 Stunden so gegeben wurden, dass die Person jede Stunde 1[illegible]

Grm. bekam, wurde diese frei von Schmerzen und ausser Gefahr gebracht.

Wahrscheinlich wirkt das Talkerdehydrat auch als Gegengift gegen Salze von vegetabilischen Salzbasen, welche dadurch in einem unlöslichen Zustande abgeschieden werden, so wie auch gegen Sublimat und Metallsalze.

Elektro negative Metalle. Selen.

Fischer[1]) hat bemerkt, dass wenn man Selen in einer Retorte mit starker Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht behandelt, bis sich selenige Säure im Halse der Retorte zu sublimiren anfängt, Krystalle erhalten werden, welche beim Herausnehmen völlig wasserfrei sind, welche aber bald nachher in der Luft zerfliessen und eine Portion Selensäure enthalten. Von schwefelhaltigem Selen bekommt man dieselben Krystalle, aber die hinzugekommene Säure ist dann Schwefelsäure. Die Natur dieser Verbindung ist nicht ausgemittelt worden.

Arsenige Säure ist fällbar durch Kohle.

Gorrod[2]) hat angegeben, dass sich arsenige Säure aus ihrer Lösung in Wasser mit Kohle ausfällen lasse; diese Ausfällung hat ihn veranlasst, Kohle als Gegengift gegen arsenige Säure vorzuschlagen, und er hält die Kohle eben so zuverlässig wie Eisenoxyd. Dies dürfte jedoch so verstanden werden, dass sie die Wirkung der arsenigen Säure nur in so weit aufhebt, als sie sich aufgelöst hat.

Chromsaures Chromoxyd.

Rammelsberg[3]) hat den Niederschlag untersucht, welcher in einer Lösung von sogenanntem Chromalaun durch Eintropfen von neutralem chromsauren Kali entsteht. Zuerst ist der Niederschlag braun-

1) Poggend. Ann. LXVII, 411.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 338.
3) Poggend. Ann. LXVIII, 271.

roth, darauf lebhaft braun, und nach beendigter Fällung ist die Flüssigkeit tief gelb. Der Niederschlag lässt sich mit kaltem Wasser auswaschen, so dass das Wasser ungefärbt durchgeht. Der getrocknete Niederschlag löst sich in Salzsäure mit gelbgrüner Farbe auf und aus der Lösung fällt im Ueberschuss zugesetztes Ammoniak Chromoxyd, während Chromsäure aufgelöst bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ihn mit brauner Farbe auf. Kalihydrat theilt ihn in ungelöstes Chromoxyd und in aufgelöste Chromsäure, aber Ammoniak hat keine Wirkung darauf. Beim Trocknen in der Luft verliert er bedeutend an Gewicht. Nach Rammelsberg's Versuchen zu schliessen verliert er darauf beim Glühen in einer Retorte 20,5 Proc., welcher Verlust nur Wasser ist, und beim noch stärkeren Glühen im Platintiegel auch 5,43 Procent Sauerstoff, so dass 74,07 Proc. grünes Oxyd zurückbleiben, welches jedoch nicht untersucht worden zu sein scheint, ob es frei von Kali gewesen ist. Nach diesen Versuchen besteht er aus $\dddot{\overline{Cr}}^3 \dddot{Cr}^2 + 9\dot{\overline{H}}$, was nach der Rechnung gibt: 19,70 Proc. Wasser, 74,46 Chromoxyd und 5,84 Proc. Sauerstoff. Um $\ddot{Cr} + \dot{\overline{H}}$ zu sein, müsste er enthalten: 17,55 Proc. Wasser, 74,65 Proc. Chromoxyd und 7,80 Proc. Sauerstoff. Vielleicht ist eine weniger leichte Untersuchung erforderlich, um zu entscheiden, ob er $\ddot{Cr}$ ist oder enthält.

Ueberchromsäure.

Barreswill [1]) gab vor einigen Jahren an, dass wenn man eine verdünnte Lösung von Chromsäure mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd vermischt, eine blaue Ueberchromsäure entstehe (beim Vermischen concentrirter Lösungen wird Sauerstoffgas entwickelt), welche sich durch Schütteln mit Aether aus der Flüssig-

1) L'Institut, Nro 664, p. 320.

keit ausziehen lässt, wobei sich der Aether blau färbt, aber worin sich die Säure bald in Chromsäure verwandelt. Nach dem verbrauchten Wasserstoffsuperoxyd bestimmte er die Zusammensetzung der Säure zu 2Cr + 7O. Sie konnte nicht mit anderen Basen als mit Chinin und mit Strychnin verbunden werden, womit sie in dem Aether schmutzig violette Niederschläge gab, welche getrocknet werden konnten und woraus Säuren, selbst nach dem Trocknen die Säure wieder blau abschieden.

Die leichteste Art zur Bereitung dieser blauen Säure gibt er jetzt so an: Man tropft eine verdünnte aber *sehr* saure Lösung von Bariumsuperoxyd in Salzsäure in eine, in der Kälte gesättigte Lösung von *zweifach*-chromsaurem Kali in kleinen Portionen nach einander, bis diese blau geworden ist, wobei man ein stärkeres Schütteln vermeidet, worauf die blaue Säure sogleich mit Aether ausgezogen wird.

Uebervanadinsäure.

Denselben Versuch hat er mit zweifach-vanadinsaurem Ammoniumoxyd angestellt und er hat dabei eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, worin sich die neue Säure besser erhält. Aber es ist nicht weiter angegeben, ob sich die Säure mit Aether ausziehen lässt und ob sie sich mit Basen vereinigt.

Atomgewicht des Urans.

Das Atomgewicht des Urans ist Gegenstand neuer Untersuchungen von Peligot [1]) gewesen. Es ist zu bedauern, dass diese Versuche dieselben Variationen in dem Resultate gegeben haben, wie alle früheren. Diese Analysen wurden mit oxalsaurem und mit essigsaurem Uranoxyd angestellt, in der Absicht, nach dem in diesen Salzen enthaltenen Kohlenstoff das Atomgewicht des Urans zu berechnen. Die Ver-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 152.

suche mit oxalsaurem Uranoxyd, welches völlig frei von anderen Basen war, gaben nach der ersten Krystallisation das Atomgewicht des Urans zu 715, nach einer Umkrystallisirung = 734, nach einer zweiten Umkrystallisirung = 745, nach noch einigen Umkrystallisirungen = 752 und bei anderen zwischen 749 und 751 variirend. Mit völligem Vertrauen in die Atomen-Multipla mit ganzen Zahlen vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs hat er danach das Atomgewicht des Urans zu 750 festgestellt, übereinstimmend mit seiner ersten Atomgewichts-Bestimmung.

Bei den Versuchen mit essigsaurem Uranoxyd, wobei er mit besonderer Sorgfalt das Gewicht des zurückbleibenden grünen Oxyds bestimmte und berechnete, wie viel es nach der gefundenen Atomzahl von dem Oxyd, $\dddot{U}$, geben würde, so wie auch, wie viel er bei der Analyse des Salzes an Kohlenstoff und Wasser hätte erhalten müssen, bekam er mit der Annahme von 2 Atomen Wasser 11,26 Proc. Kohlenstoff und 21,09 Proc. Wasser, woraus er schliesst, dass die Atomzahl 750 völlig bewiesen sei.

In dem von den Verbrennungsversuchen, welcher dem Resultat dieser Rechnung am nächsten kam, erhielt er 11,27 Procent Kohlenstoff und 21,6 Procent Wasser. Wird dieses nun berechnet nach C = 75,0 H = 12,5, so wie es Peligot für am richtigsten hält, und mit der Annahme, dass das Salz = $\dddot{U}\, C^4H^6O^3 + 2\dot{H}$ ist, so zeigt es sich, dass 11,27 Proc. Kohlenstoff 23,94875 Proc. Essigsäure entsprechen und dass das Salz bei der Verbrennungs-Analyse 21,18 Proc. Wasser hätte geben müssen, woraus dann folgt, dass es, da es 21,6 Proc. gab, noch 0,46875 Proc. hygroscopisches Wasser enthalten haben musste. Der

Krystallwassergehalt = 2 Atome beträgt nach der Rechnung 8,4525 Proc.; daraus folgt für das Salz die folgende Zusammensetzung:

Essigsäure	23,94875
Krystallwasser	8,45250
Hygroscopisches Wasser	0,46875
Uranoxyd als Verlust .	67,13000
	100,00000

Aber 23,94875 : 67,1300 = $C^4H^6O^5$: 1786,96, welches das Gewicht von 1 Atom Uranoxyd ist. Zieht man davon 3 At. Sauerstoff ab, so bleibt für 2 At. Uran *1486*,96 übrig und dies gibt 743,48 für das Atomgewicht des Urans, aber nicht 750, wie es *Peligot* berechnet.

Peligot bekam bei 2 Versuchen 11,30 Procent Kohlenstoff und 21,16 und 21,10 Proc. Wasser. Diese Resultate geben natürlicherweise das Atomgewicht noch niedriger. Bei einem vierten Versuch bekam er 11,1 Proc. Kohlenstoff und 21,2 Proc. Wasser; hier hat offenbar ein Verlust an Kohlenstoff stattgefunden. Peligot's Berechnung zu 750 gründet sich, wie bereits angeführt ist, darauf, dass er das zurückgebliebene grüne Oxyd-Oxydul wog, welches aber, wie alle früheren Versuche gezeigt haben, auf keinem so bestimmten Verbindungsgrade erhalten werden kann, um etwas daraus schliessen zu können, und danach bekam er durch Rechnung nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen $\ddot{U}$ = 67,65 Proc., was nach Berechnung der vorhergehenden Versuche eine Gewichts-Vermehrung von 0,4712 hätte ausweisen sollen. Es zeigt sich daraus hinreichend, wie wenig es auch durch diese Versuche geglückt ist, das Atomgewicht des Urans sicher zu bestimmen, wenn auch die va-

rirenden Resultate derselben für diejenigen hinreichend überein zu stimmen scheinen, welche sich gewöhnt haben, mit den runden ungenauen Zahlen der Multipla vom Wasserstoff-Aequivalent zu rechnen.

Wahrscheinlich wird das Doppelsalz von Chlorkalium und Uranacichlorid, welches sowohl gut krystallisirt als auch wasserfrei erhalten werden kann, durch Fällung mit einer wohl titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zuletzt entscheiden, welches das Atomgewicht des Urans ist.

Titan. Verschiedene Verbindungen davon.

Ebelmen [1]) hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass wenn man trocknes und mit den Dämpfen von Titanchlorid gesättigtes Wasserstoffgas durch ein glühendes Glasrohr leitet, sich Salzsäure und Titansesquichlorür bilden, welches letztere sich in kälteren Theilen des Apparats in Gestalt von tief violetten Krystallschuppen condensirt. Dieser Körper, TiCl^3, ist flüchtig, zerfliesslich, und entwickelt Wärme beim Auflösen in Wasser, womit er eine rothviolette Lösung bildet. Er fällt Gold, Silber und Quecksilber metallisch, reducirt die Oxydsalze von Eisen und Kupfer zu Oxydulsalzen, und scheidet Schwefel aus flüssiger schwefliger Säure ab. Das indifferente Chromchlorid, CrCl^3, wird sogleich von einer Flüssigkeit aufgelöst, welche ein wenig von dem Titansesquichlorür aufgelöst enthält.

Das Sesquioxydul wird durch Alkali in Gestalt einer braunen, gelatinösen Masse abgeschieden, welche, wenn man sie mit luftfreiem Wasser auswäscht, auspresst und im luftleeren Raume trocknet, schwarz wird. In der Luft wird sie zuerst blau und darauf weiss, wobei aber die Feuchtigkeit der Luft zersetzt und

1) L'Institut, Nr. 652, S. 225.

Wasserstoffgas entwickelt wird, welches aufgesammelt so dem Sauerstoff entsprach, welchen $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ti}}}$ aufnehmen muss, um sich in $2\ddot{\mathrm{Ti}}$ zu verwandeln, dass man sagen kann, es habe sich auf Kosten von Wasser und nicht auf Kosten der Luft oxydirt.

Schwefelalkalien fällen aus der Lösung des Sesquichlorürs ebenfalls einen braunen Körper, welcher in der Luft weiss wird, aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Wird das Sesquichlorür mit Schwefelsäure vermischt, so entwickelt sich Salzsäure, und man erhält schwefelsaures Titansesquioxydul, welches schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist.

Setzt man die Titansäure in einer sehr hohen Temperatur der Wirkung eines Stroms von Wasserstoffgas, welches gehörig getrocknet und wasserfrei ist, aus, so schwärzt sich die Säure und es wird Wasser gebildet, welches nahe einer Reduction zu $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ti}}}$ entspricht. Dieses ist in diesem Zustande schwierig weiss zu brennen, und es wird nur von concentrirter Schwefelsäure angegriffen.

Bei der Hervorbringung des Titansesquichlorürs nach der angeführten Methode bekleidet sich die Innenseite des Glasrohrs mit einer äusserst dünnen Haut von Titan, welches mit einem blauen Lichte durchscheinend ist. Im zurückgeworfenen Lichte ist dagegen die Titanhaut messinggelb.

Ebelmen hat Schwefeltitan auf die Weise bereitet, dass er Schwefelwasserstoffgas, welches mit den Dämpfen von Titanchlorid gesättigt war, durch ein glühendes Rohr leitete. Das Glas überzog sich im Innern mit einer dicken Schicht von messinggelben Schuppen von Schwefeltitan, welche denen von

Mussivgold ganz ähnlich sind. Es ist völlig metallisch glänzend, verliert aber seinen Glanz in feuchter Luft, und stösst dabei den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus.

Pelopium. Bei der Entdeckung des Niobiums in den Bayerschen Tantaliten (Jahresb. 1846, S. 158) fand H. Rose, dass seine Niobsäure, wenn man sie mit Kohlenpulver gemengt in einem Strom von Chlorgas glüht, ein gelbes und ein weisses Chlorid gibt, von denen er das erstere als der Gegenwart von Tantalum angehörig betrachtete, welches ebenfalls ein gelbes Chlorid gibt, und er suchte daher das weisse Chlorid völlig von jeder Spur von dem gelben zu befreien. Der in dem weissen Chlorid mit Chlor verbundene Körper war das neue elektronegative Metall Niobium.

Er fand schon damals, dass zwischen dem gelben Chlorid aus den Bayerschen Tantaliten und dem aus Tantalum gewisse Verschiedenheiten stattfanden, aber diese waren nicht hinreichend scharf um zu entscheiden, ob nicht das gelbe Chlorid Tantalchlorid sein könne, verunreinigt durch Niobchlorid. Unermüdlich in dem Bestreben diesen Gegenstand zu erforschen, fand er endlich [1], dass das in Frage stehende Chlorid nicht Tantalchlorid ist, sondern dass es ein neues elektronegatives Metall enthält, welches er *Pelopium* nennt, von Pelops, Bruder der Niobe.

Das gelbe Pelopchlorid lässt sich von dem weissen Niobchlorid durch die grössere Flüchtigkeit des ersteren trennen, aber es ist schwierig, diese Trennung vollständig zu erreichen, besonders aus dem Grunde, weil das Pelopium grosse Neigung hat, ein Acichlorid

---

1) Poggend. Ann. LXIX, 122.

zu bilden, worauf die Säure weiss zurückbleibt und sich dem Niobchlorid einmengt. Dieses wird dem grösseren Theil nach dadurch vermieden, dass man bei der Bereitung der Chloride ein langes Stück in dem Rohre nur mit Kohle füllt, welche vor der Anwendung wohl ausgeglüht worden ist. Wenn dann das neu gebildete Chlorid mit überschüssigem Chlorgas durch diese glühende Kohlenmasse streicht, so wird das Acichlorid zersetzt, so dass man das Chlorid bekommt. Wenn sich dann das gelbe Chlorid sublimirt, so erhält man wenig oder nichts von diesem weissen Rückstande. Der Unterschied zwischen der Flüchtigkeit der Chloride von Niobium und Pelopium ist so gross, dass man das flüchtigere Pelopchlorid leicht ganz rein von Niobchlorid erhält, aber es ist schwieriger, aus dem Niobchlorid die letzte Spur von Pelopchlorid auszutreiben.

Das Pelopchlorid absorbirt trocknes Ammoniakgas, und wenn man es nach der Sättigung in einem Strom von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure, und das Pelopium bleibt reducirt zurück in Gestalt einer schwarzen Kruste, ganz ähnlich derjenigen, welche auf dieselbe Weise von Tantalum hervorgebracht wird.

Um die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten zwischen diesen drei, einander so nahe verwandten Metallen darzulegen, hat Rose ihre Verhältnisse zu den meisten gewöhnlicheren Reagentien mit einer aufklärenden Genauigkeit und Ausführlichkeit angeführt. Es würde hier zu weitläufig werden, ihm in allen diesen Einzelheiten zu folgen, so dass ich hier nur einige derselben anführen kann, welche ihre Verschiedenheiten darlegen.

Die Tantalsäure zeigt, wenn man sie in einem Strom

von trocknem Wasserstoffgas glüht, keine Spur von Reduction oder von gebildetem Wasser.

Die Pelopsäure dagegen wird schwarz und gibt Wasser.

Die Niobsäure schwärzt sich auf diese Weise noch stärker und gibt noch mehr Wasser.

Tantalchlorid und Niobchlorid verändern sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff, aber beim Erhitzen bilden sie mit diesem Salzsäuregas und Schwefelmetalle.

Pelopchlorid schwärzt sich in Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, sich allmälig in Salzsäure und Schwefelpelopium verwandelnd.

Schwefeltantal und Schwefelniobium werden in einer Atmosphäre von Chlorgas stark angegriffen, sie absorbiren das Chlorgas und verwandeln sich damit auch schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur in Chloride. Das Schwefelpelopium nimmt das Chlorgas nicht eher auf, wie lange man sie auch mit einander in Berührung lässt, als bis man es stark erhitzt.

Die Säuren dieser drei Metalle sind einander auch darin ganz ähnlich, dass sie, wenn man sie aus nicht schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten abscheidet, bei einer gewissen höheren Temperatur unter einem lebhaften Feuer-Phänomen in eine indifferente Modification übergehen. Sind sie aber aus einer Flüssigkeit abgeschieden, welche Schwefelsäure enthält, so findet dieses Phänomen bei allen dreien nicht statt.

Die Niobsäure ist von diesen die stärkste Säure und sie bildet mit Natron ein Salz, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann. Mit den beiden anderen Säuren werden nicht so leicht bestimmte Verbindungen erhalten.

Behandelt man die Natronsalze dieser Säuren in

höherer Temperatur mit Wasserstoffsulfid, so bilden die von Niobium und Pelopium Natriumsulfhydrat und Schwefelmetalle, aber das Salz von Tantal verwandelt wohl das Alkali in Sulfhydrat, aber die Tantalsäure bleibt unverändert. — In Betreff der übrigen Vergleichungen muss ich auf die Abhandlung verweisen. Die angeführten reichen hin um darzulegen, dass Pelopium weder Tantalum noch Niobium ist.

Hermann [1]) hat angegeben, dass auch er ein neues Metall in einem neuen Mineral gefunden habe, welches er *Yttroilmenit* nennt, nach der mineralogisch merkwürdigen Gebirgsgegend am Ilmensee. Ehe er zu dieser Entdeckung kommt, theilt er Monographien vom Titan, Tantalum und Niobium mit, grösstentheils nach eignen Versuchen. Darunter kommt, um eine kleine Probe zu geben, wie Hermann untersucht, was er beschreibt, folgende Stelle vor: „Man erhält krystallisirten niobsauren Baryt, wenn man Niobsäurehydrat in sehr concentrirter Salzsäure auflöst und in die erhitzte Lösung eine Lösung von Chlorbarium tropft, worauf beim Erkalten der niobsaure Baryt daraus in sternförmig gruppirten Blättern anschiesst.“ Wenn Hermann das Ungereimte bemerkt hätte, dass sich Barium durch die Kraft einer so schwachen Säure, wie die Niobsäure, auf Kosten von Wasser oxydiren sollte, um noch mehr Salzsäure hervorzubringen, womit die Lösung schon vorher überfüllt war, so würde er vielleicht versucht haben, Chlorbarium in heisser Salzsäure aufzulösen und zu beobachten, was dann beim Erkalten der Lösung stattfindet. Ilmenium.

Das Mineral, welches Hermann Yttroilmenit nennt,

1) Journ. für pract. Chem. XXXVIII, 91.

hat nach ihm viel Aehnliches mit G. Rose's Uranotantal, bis zu dem Grade, dass die Berliner Mineralogen sie nicht zu unterscheiden vermögen. Beide enthalten auch, als characterisirend, Uran und eine tantalartige Säure, und diese Säure ist es, welche Hermann *Ilmensäure* nennt, von der er glaubt, dass sie darin mit Titansäure gemengt sei. H. Rose hat dagegen in dem Uranotantal Niobsäure gefunden, verunreinigt durch Wolframsäure, welche davon schwierig vollkommen abzuscheiden ist. Beim Durchlesen der unbedeutenden Angaben, welche Hermann über sein neues Metall mitgetheilt hat, stimmt alles so mit den drei vorhin angeführten Metallen der Tantalfamilie überein, dass man unmöglich einsehen kann, warum er nicht lieber annahm, hier ein Gemenge von allen dreien vor sich zu haben, als eine neue, welche keine davon ist. Dieser Neuling dürfte also bis auf Weiteres seinem Schichsale zu überlassen sein, ohne dass wir uns hier weiter damit befassen.

Elektropositive Metalle. Mangan. Ursache der rothen Farbe der Salze davon.

Bekanntlich haben die Mangansalze häufig eine rosenrothe Farbe, die wir gewöhnlich einer eigenthümlichen Modification des Manganoxyduls zuschreiben, besonders da dasselbe Salz oft farblos erhalten wird. Völcker [1]) hat davon die Ursache aufzufinden gesucht, und er glaubt sie darin gefunden zu haben, dass viele Braunsteinarten geringe Quantitäten Kobalt enthalten, welches sich einmengt und dem Mangansalze die Farbe der Kobaltsalze ertheile. Alle von ihm untersuchten rothen Mangansalze geben, wenn man ihre Lösung in Wasser tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt, zuerst einen schwarzen Nie-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 27.

derschlag von Schwefelkobalt, welcher nachher, wenn mehr Schwefelammonium hinzukommt, heller wird und zuletzt die Farbe von Schwefelammonium bekommt. Wird die Flüssigkeit dann filtrirt und verdunstet, so erhält man ein farbloses Salz. Wenn einmal die Lösung eines Mangansalzes eine rothe Farbe durch eingemengtes Manganoxydsalz hat, so entdeckt man dieses leicht dadurch, dass einige Tropfen schwefliger Säure die Farbe sogleich zerstören, was nicht stattfindet, wenn die Farbe von Kobalt herrührt.

Im Vorbeigehen hat Völcker darauf aufmerksam gemacht, dass sich Manganchlorür in einer sehr hohen Temperatur zu farblosen, schwach glänzenden Blättern sublimiren lässt.

Schwefelmangan.

Auch über das Schwefelmangan hat Völcker einige Angaben mitgetheilt [1]). Krystallisirtes Manganoxydhydrat behält, wenn man es in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, seine Form, und es verwandelt sich in Schwefelmangan, welches etwas dunkler schwarz ist, als die ursprünglichen Krystalle jedoch mit einem Stich ins Grüne. Das Pulver davon ist dunkelgrün. Das Schwefelmangan, bereitet sowohl auf trocknem als auf nassem Wege, reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch.

In dem rothen, auf nassem Wege bereiteten Schwefelmangan, gefällt durch Wasserstoffsulfid aus essigsaurem Manganoxydul, worin man einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser angenommen hat, und welches nicht das Trocknen in höherer Temperatur verträgt, fand er einen Gehalt von 2,08—2,44 Proc. Wasser. Der Versuch geschah durch Vermischen mit trocknem kohlensaurem Bleioxyd, Erhitzen des

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 35.

Gemisches und Auffangen des Wassers in Chlorcalcium. Diese geringe Quantität kann schwerlich als etwas anderes als hygroscopisches Wasser angesehen werden, und die andere Farbe, welche das auf trocknem Wege bereitete Schwefelmangan zeigt, ist demnach wohl nur die Folge eines ungleichen Aggregatzustandes, besonders da die grüne Farbe ein Complement zu der rothen ist. Das rothe Schwefelmangan ist so leicht löslich in Wasser, dass eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Manganoxydul in Wasser nicht durch Ammoniumsulfhydrat gefällt wird.

Schwefelmangan-Kalium. Vermischt man 1 Theil Kienruss, 5 Theile reines schwefelsaures Manganoxydul und 15 Th. kohlensaures Kali, und wird das Gemenge zusammen geschmolzen, zuerst in gelinder Hitze und darauf bis zum völligen Fluss, so bildet sich eine Verbindung von Schwefelmangan mit Schwefelkalium, welche beim Erkalten der Masse in grossen Blättern krystallisirt, welche, nach der Auflösung des übrigen Salzes in luftfreiem Wasser, ungelöst zurückbleiben. Man erhält sie am besten, wenn man das Schwefelkalium zuerst mit Alkohol, darauf das schwefelsaure und kohlensaure Kali mit luftfreiem Wasser auszieht, den Rückstand mit Alkohol auswäscht und darauf mit Aether, und dann die Blätter im luftleeren Raume trocknet. Sie sind im Ansehen den Glimmerblättchen ähnlich und lassen sich in noch dünnere Blätter spalten, so dass diese mit rother Farbe durchsichtig werden. Die ganzen Blätter sind braunroth und gegen das Licht gehalten mit rother Farbe durchscheinend. Sie sind wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether und lassen sich in trockner Luft aufbewahren, aber in feuchter Luft werden sie oxydirt und schwarz. Von Säuren werden sie mit Entwickelung von Schwe-

felwasserstoffgas aufgelöst, und sie bestehen nach Völcker's Analyse aus $\acute{K} + 3\acute{M}n$.

Die entsprechende Natrium-Verbindung wird auf dieselbe Weise erhalten, aber sie setzt sich in kleinen, hellrothen nadelförmigen Krystallen ab. Eigenschaften und Zusammensetzung sind im Uebrigen denen der vorhergehenden ähnlich. Aber versucht man, nachdem sie beim Abwaschen angefangen haben sich zu zersetzen, sie zu trocknen, so entzünden sie sich bei einem gewissen Grade des Austrocknens, und verbrennen dann wie ein Pyrophor. Schwefelmangan-Natrium.

Ueber die Passivität des Eisens hat Beetz [1]) die darüber angegebenen Thatsachen gesammelt und geprüft, wodurch er zu dem allgemeinen Schluss gekommen ist, dass der passive Zustand des Eisens durch einen dünnen Ueberzug von Oxyd bedingt wird, und dass er so lange fortdauert, als dieser vorhanden ist, aber aufhört, wenn dieser Ueberzug mechanisch, oder durch Auflösung oder Reduction entfernt wird. Die concentrirte Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, macht das Eisen passiv, die salpetrige Säure hat daran keinen Theil, und die Passivität des Eisens kann unter gewissen Umständen dadurch ganz weggenommen werden, dass sich das Oxyd darin auflöst. Schwefelsäure macht, wenn geringe Quantitäten chromsauren, bromsauren oder jodsauren Kali's hinzugefügt werden, das Eisen passiv, gleichwie das Glühen in offener Luft und der Zustand als negativer Leiter in der hydroelektrischen Kette; aber kein anderer Umstand, als diese, die alle oxydirend sind, bringt den wirklichen passiven Zu- *Eisen.* Passivität desselben.

1) Poggend. Ann. LXVII, 186, 365.

stand hervor. Im Uebrigen verweise ich auf die interessante Arbeit.

Amalgamirtes Eisen.

Münnich [1]) hat Eisenplatten auf folgende Weis amalgamirt: die Eisenplatte wird auf einem Tisch befestigt, dann mit 7 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure darauf gegossen und das Eisen in der Säur mit Sandstein oder Bimstein geschliffen, während ma von Zeit zu Zeit einen Tropfen Quecksilber hinzufü und das Schleifen fortsetzt. Man sieht dann bald, das das Quecksilber irgendwo zu haften beginnt, und dieser erste amalgamirte Punkt ist bei der Operation a schwierigsten zu erreichen; aber hat er sich einm gebildet, so braucht die Arbeit nur noch wenige Augenblicke fortgesetzt zu werden, bis die Eisenplat spiegelblank geworden ist. Sie verliert das Quecksiber weder in Wasser noch in Säuren, aber in d Luft ist sie sehr leicht oxydirbar.

Bedient man sich zum Reiben des Eisens Schwefelsäure einer gewöhnlichen Kratzbürste, so geschieht die Amalgamation der Platte viel rascher, al ist die Bürste von Messingdraht, so wird der Quecsilber-Ueberzug zinkhaltig. Auch wenn man Sandstein oder Bimstein schleift, so wird durch nen höchst geringen Zusatz von Zink die Amalgation erleichtert. Münnich fand, dass ein mit rein Quecksilber amalgamirtes Eisen, wenn man es positives Metall in der hydroëlektrischen Kette wendet, gegen Platin viel schwächer ist, als amalmirtes Zink; dagegen ist es als negatives Elen fast eben so kräftig wie platinirtes Silber.

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 361.

Eisenoxyd-Oxydul.

Rammelsberg [1]) hat die schwarze Masse untersucht, welche nach der trocknen Destillation von oxalsaurem Eisenoxydul $\dot{Fe}\ddot{C} + 2\dot{H}$, zurückbleibt. Nach dem Glühen in einer Retorte beträgt sie 41,83 Proc. davon. Durch Verbrennen in Sauerstoffgas gab sie 44,31 Proc. und eine Spur Kohlensäure, entsprechend $\frac{8}{10}$ Proc. Kohlenstoff vom Gewicht desselben, so dass sie also von einem zufälligen geringen Gehalte an Kohle herrührt. Die Zusammensetzung des geglüheten Rückstandes war also = 75,06 Proc. Eisen und 24,94 Proc. Sauerstoff, entsprechend einer Verbindung von 4 Atomen Eisenoxydul und 1 Atom Eisenoxyd $= 4\dot{Fe} + \dddot{Fe}$.

Eisenoxydhydrat.

Wittstein [2]) hat gefunden, dass Eisenoxydhydrat, wenn man es frisch aus einem Eisenoxydsalz mit Ammoniak gefällt hat, und welches dann $\dddot{Fe}\dot{H}^3$ ist, sich unter einem Mikroscope als amorphe Kugeln zeigt und sich leicht in Säuren auflöst. Bleibt es aber längere Zeit unter dem Wasser liegen, so geht es in dasselbe Hydrat über, welches gebildet wird, wenn das Eisen unmittelbar unter Wasser rostet, nämlich in $2\dddot{Fe} + 3\dot{H}$, und es zeigt sich dann in allen Theilen krystallinisch und mit dunkelgelber Farbe durchsichtig. Es ist weit schwieriger in Säuren auflöslich.

Schwefeleisen als Gegengift.

Mialhe hat auf nassem Wege bereitetes Schwefeleisen als Gegengift gegen metallische Gifte vorgeschlagen. Duflos [3]) hat gezeigt, dass dieses Gegengift wirksam ist, dass es aber nicht in allen Fällen wirkt, z. B. nicht gegen Quecksilbercyanid und gegen Cyanwasserstoffsäure. Er hat dafür ein Gemenge da-

1) Poggend. Ann. LXVIII, 276.
2) Buchn. Repert. 2 R. XLIII, 366.
3) Archiv d. Pharm. XLV, 176.

von mit Eisenoxydul und Talkerde vorgeschlagen, wodurch diese Cyanverbindungen zu unschädlichen eisenhaltigen Cyanüren reducirt werden. Seine Vorschrift besteht darin, dass man 3 Unzen Ammoniak von 0,97 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann mit 3 Pfund Wasser verdünnt und in einer gut verschlossenen Flasche mit 2½ Unze krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul vermischt. Man lässt den Niederschlag absetzen und wäscht ihn mit ausgekochtem Wasser durch Abgiessen. Andererseits löst man 2 Unzen schwefelsaures Eisenoxydul in 1 Pfund heissem Wasser, setzt 1 Unze mit Wasser angerührte Magnesia hinzu, schüttelt gut durch und lässt die Masse sich klären. Der Niederschlag wird darauf durch Abgiessen gewaschen, mit dem vorhergehenden Niederschlag wohl vermischt und zum Gebrauch in einem wohl verschlossenem Gefässe unter dem Namen ***Oxysulfuretum Ferri cum Magnesia*** aufbewahrt.

Künstlich krystallisirtes Zinnoxyd.

Törmer [2]) fand nach dem Umgiessen einer Glocke an einer Stelle im Boden des Ofens eine poröse Metallmasse, in deren Höhlungen farblose, sehr glänzende, kleine Krystalle sassen, welche quadratische Prismen mit vierseitiger von den Seiten ausgehender Zuspitzung und mit in der Richtung der Achse gestreiften Seiten waren. Diese Krystalle verhielten sich vor dem Löthrohre wie Zinnoxyd. Einige von ihnen waren rothgrau gefärbt und zeigten unter einem Mikroscope eingeschlossene schwarze Körner, welche vor dem Löthrohre eine Reaction auf Kupfer gaben.

Stickstoffhaltiges Bleioxyd.

Bley [2]) glühete eine grössere Masse von salpetersaurem Bleioxyd in einem Porcellantiegel, und

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 380.
2) Das. XXXIX, 23.

fand, dass es auf der unteren Seite, wo es den Tiegel berührt hatte, gelb geworden war, aber an der Oberfläche einen Fleck und in der Mitte der Masse einen Kern hatte, welche schmutzig gelbroth waren. Dieses Phänomen ist gewöhnlich. Wird der Versuch in einem Platintiegel über einer Spirituslampe angestellt und in einer gewissen, nicht gar zu hohen Temperatur fortgesetzt, bis man nicht die geringsten Spuren von salpetrigsauren Dämpfen mehr beobachtet, so erhält man die ganze Masse ziemlich roth, aber in stärkerer Hitze geht sie in Gelb über. Mitscherlich hat gezeigt, dass man das Bleioxyd in diesen Modificationen sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege erhält, ohne dass eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung stattfindet. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Als Bley das graurothe Bleyoxyd in verdünnter Salpetersäure auflöste, so entwickelte sich ziemlich viel Gas, welches in einem Glase über verdünnter Salpetersäure aufgesammelt wurde. Nach dem Vermischen mit Sauerstoffgas liess es sich nicht durch einen elektrischen Funken entzünden, und ein glimmender Span verlöchte darin, woraus er den Schluss zieht, dass es Stickgas war. Beim Auflösen der geglühten Masse blieb $\frac{1}{8}$ Proc., vom Gewicht des Bleioxyds, Bleisuperoxyd zurück. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung wurde das Bleioxyd durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen, wobei 93,6 Procent Bleioxyd erhalten wurden. Nach Abrechnung des Bleisuperoxyds als Mennige zieht er daraus den Schluss, dass er eine Verbindung von 94,66 Proc. Bleioxyd mit 5,34 Procent Stickstoff gehabt habe, was nahe $\dot{P}b^2\mathrm{N}$ entspricht. Dass eine solche Verbindung nicht angenommen werden kann, ist ziemlich klar. Der Gehalt an Gas scheint

für eine blosse Compression in den Poren des Oxyds zu gross zu sein, das Verhalten muss also gründlicher untersucht werden.

Kupfer. Producte beim Kupferschmelzen.

Genth [1]) hat die Producte des Kupferschmelz-Processes auf Kupferhütten, welche mit Kupferschieferer zen unterhalten werden, ausführlichen und gründlichen chemischen Analysen unterworfen, welche von einer besonders grossen Wichtigkeit sind, aber deren Resultate zu sehr in das Bereich der Hüttenkunde fallen, um hier im Auszuge mitgetheilt werden zu können. Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen, welche sich mit diesem Theil der Hüttenkunde beschäftigen, auf diese ausführliche und wichtige Untersuchung aufmerksam zu machen, und ich will daraus nur seine Analysen des letzten Products, des Garkupfers anführen, worin er eine Vergleichung mit schwedischem und norwegischem Kupfer aufgenommen hat.

Bestandtheile.	Japan	Avestad	Gustavs- und Carlsberg.	Norwegisches Blockkupfer.	Dillenburg.	Stadt Berge
Kupfer . .	98,73	99,17	99,55	99,61	99,944	99,886
Silber . .	0,06	0,23	—	Spur	0,056	Spur
Blei . . .	0,74	0,47	0,19	Spur	—	—
Zinn . . .	—	—	—	0,27	—	—
Eisen. . .	0,07	0,05	0,15	0,62	Spur	0,055
Kobalt . .	0,14	—	—	—	—	—
Nickel . .	Spur	—	—	—	—	—
Mangan . .	—	0,05	—	Spur	—	—
Calcium . .	0,09	—	—	—	—	0,059
Kalium . .	0,17	—	—	—	—	—
Arsenik . .	Spur	—	—	—	—	—
Schwefel .	—	—	0,11	—	—	—
Unlösl. Rückstand	—	0,03	—	—	—	—

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 193.

Bei Bereitung von schwefligsaurem Gas durch Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure bekommt man gewöhnlich, nachdem das ausgefällte wasserfreie Kupferoxydsalz in Wasser aufgelöst ist, einen unlöslichen schwarzen Körper, den man für Schwefelkupfer gehalten hat. Mauméné [1]) hat ihn in mehreren Stadien der Operation untersucht. Wird der braune Körper, welcher sich im Anfange der Operation bildet und die Säure durch ihre ganze Masse hindurch trübt, gesammelt, so ist er nach der Formel $\acute{\overline{\mathrm{Cu}}}$ zusammengesetzt, womit seine Analyse völlig übereinstimmt. Wenn die Operation dann bis zu $\frac{1}{5}$ vor sich gegangen ist, so hat er eine dunklere Farbe und seine Zusammensetzung ist $2\acute{\overline{\mathrm{Cu}}} + \dot{\mathrm{Cu}}$. **Kupferoxysulfureta.**

Wenn darauf die Operation bis zu $\frac{4}{5}$ fortgesetzt ist, so enthält die schwarze Masse weniger Kupfer, aber mehr Schwefel und Sauerstoff, entsprechend der Formel $2\acute{\mathrm{Cu}} + \dot{\mathrm{Cu}}$, d. h. der vorhergehende Niederschlag hat 2 At. Kupfer aus dem Sulfuretum verloren, so dass dieses dadurch von $\acute{\overline{\mathrm{Cu}}}$ in $\acute{\mathrm{Cu}}$ übergegangen ist.

Nach beendigter Operation, wenn die Säure kein Gas mehr entwickelt, ist der schwarze Körper $= \acute{\mathrm{Cu}} + \dot{\mathrm{Cu}}$. Seine Quantität beträgt bis zu 2 Proc. vom Gewicht des angewandten Kupfers.

Ein anderes Kupferoxysulfuret wird nach Versuchen von Pelouze [2]) hervorgebracht, wenn man ein Kupfersalz in kaustischem Ammoniak auflöst, die Lösung bis oder nahe bis zu $+ 75^{0}$ erhitzt, und dann eine Lösung von Schwefelnatrium hinzutropft, gerade bis

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 311.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 394.

die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, mit luftfreiem Wasser gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Er ist schwarz und besteht aus $5\acute{C}u + \dot{C}u$. Behandelt man ihn zwischen $+ 95^0$ und $+ 100^0$ mit einer Lösung von einem Kupferoxydsalz in Ammoniak, so nimmt das Oxysulfuret daraus Kupfer auf, und es kann, wenn nicht der Kupfergehalt in der Lösung gar zu gross ist, ganz die Farbe wegnehmen. Wie die Zusammensetzung desselben dadurch verändert wird, scheint nicht untersucht zu sein. Aber die Flüssigkeit enthält nachher Oxydulsalz aufgelöst, und es scheint also Sauerstoff aufgenommen zu haben. Wird gewöhnliches $\acute{C}u$ mit schwachen Lösungen von Kupferoxydsalzen digerirt, so verlieren diese ebenfalls ihre Farbe, und das Schwefelkupfer verwandelt sich in das angeführte Oxysulfuret. In der Lösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak geschieht dies noch rascher. Bei der chemischen Analyse werde ich der Anwendung erwähnen, welche Pelouze von dieser Erfahrung zu raschen und genauen Bestimmungen eines Kupfergehalts gemacht hat.

Wir haben hier also nicht weniger als vier Verbindungen von Kupferoxyd mit Schwefelkupfer kennen gelernt: $\dot{C}u + 2\acute{C}u$, $\dot{C}u + \acute{C}u$, $\dot{C}u + 2\acute{C}$ und $\dot{C}u + 5\acute{C}u$.

Quecksilber. Destillation desselben.

Millon [1]) hat angegeben, dass wenn man eine grössere Quantität Quecksilber destillirt und dabei die zuerst übergehenden $\frac{2}{100}$ abnimmt, die Destillation dann fortsetzt und wieder die zuletzt übergehenden

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 3.

$\frac{2}{100}$ besonders aufsammelt, und beide Portionen, aber jede für sich, von Neuem und unter ganz gleichen Umständen destillirt, so geht die erste Portion in viel kürzerer Zeit über als die letzte. Dass diess von einer Einmengung von fremden Metallen in der letzten Portion herrührt, hat er dadurch dargelegt, dass er reines Quecksilber mit $\frac{1}{10000}$ Blei versetzte und dann destillirte, wobei er fand, dass die Destillation bei gleicher Temperatur eine 15 bis 20 Mal längere Zeit erforderte, wie die von reinem Quecksilber. Zink hat denselben Einfluss, aber Iridium, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Nickel, Cadmium und Arsenik verhindern nicht die raschere Destillation des Quecksilbers, und Platin beschleunigt sie.

Barreswil [1]) erklärt das angeführte Verhalten so, dass sich auf der Oberfläche des mit Zink oder Blei verunreinigten Metalls eine Haut von Oxyd bildet, welche die Verdunstung davon verhindert, gleichwie Wasser langsamer verdunstet, wenn die Oberfläche desselben im Kochgefässe mit einer dünnen Schicht von Oel bedeckt ist. Diese Erklärung ist bis zu einem gewissen Grade wahr, aber sie umfasst doch nicht die eigentliche Ursache, denn wenn sie darin bestände, wie Barreswil glaubt, so würden auch Cadmium und Zinn hinderlich wirken, weil sich wenigstens diese eben so leicht oxydiren, wie Blei. Die Ursache muss vielmehr in der ungleichen Cohäsion gesucht werden, welche das Quecksilber durch die Auflösung verschiedener Metalle bekommt, nach den Donny S. 6, angeführten Gründen, wodurch auch die Gegenwart eines Metalls, welches vom Quecksilber nicht aufgelöst wird, z. B. Platin, das Sieden

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 256.

des Quecksilbers, gleichwie das anderer flüssiger Körper beschleunigt.

Reinigung des Quecksilbers.

Millon reinigt das Quecksilber auf folgende Weise: Ein Kilogramm davon wird lange Zeit mit Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt worden ist, geschüttelt. Dabei werden ausser Quecksilber auch die Metalle aufgelöst, welche leichter oxydirbar sind. Die Lösung wird abgegossen und gewaschen. Das ungelöste Quecksilber wird darauf in reiner Salpetersäure in der Wärme aufgelöst, bis nur noch $\frac{1}{10}$ davon unaufgelöst ist. Dieses $\frac{1}{10}$ enthält die weniger leicht, als Quecksilber, oxydirbaren Metalle, womit das Quecksilber verunreinigt sein kann. Die Lösung wird abgegossen, bis zur Trockne verdunstet, und das trockne Salz erhitzt, bis es sich in Quecksilberoxyd verwandelt hat, was man dann in einer Retorte von Porcellan zur Reduction und Ueberdestillation des Quecksilbers erhitzt. Das Destillat enthält bekanntlich Sauerstoff und bedeckt sich bald nachher mit gelbem Oxyd. Man schüttelt es daher mit Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst, worauf man die Säure abgiesst, das Quecksilber mit Wasser abwächt, bis alle Schwefelsäure entfernt ist, und im luftleeren Raume trocknet.

Wackenroder [1]) empfiehlt zur Reinigung des Quecksilbers von Zinn die Behandlung mit Salzsäure, die mit schwefliger Säure vermischt worden ist, in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln, so lange sich noch Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelt, worauf man die Hitze ein Paar Stunden lang auf $+ 80^0$ erhöht. Das Quecksilber wird darauf ausgewaschen.

---

1) Archiv d. Pharm. 48, S. 29.

Ulex [1]) reibt 2 Pfund Quecksilber 10 Minuten lang in einem Porcellanmörser mit 1 Loth Eisenchloridlösung von 1,48 specif. Gewicht und 1 Loth Wasser. Dann wird mehr Wasser hinzugefügt, das Aufgelöste abgegossen und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Bei gelindem Erwärmen sammelt sich das Quecksilber wieder an, unter Abscheidung einer grauen Masse, welche grösstentheils Quecksilberchlorür ist, und woraus sich durch Reiben noch ein wenig mehr Quecksilber abscheidet. Enthielt das Quecksilber mehr als 1 Proc. fremder Stoffe, so muss dieselbe Operation noch ein Mal wiederholt werden. Der enthaltene Calomel enthält ungefähr 4 Proc. von dem angewandten Quecksilber. Er ist unrein, aber er kann auf mehrfache Weise wieder gereinigt werden, besonders um daraus wieder hergestelltes Quecksilber zu gewinnen.

Millon [2]) hat eine auf eigene Versuche gegründete Monographie des Quecksilberoxyds und seiner Salze mitgetheilt, welche sehr viele, früher unbekannte oder nicht richtig gekannte Umstände aufklärt.

Bei seinen Analysen zeigte sich die beste Gewichts-Bestimmungs-Methode des Quecksilbers darin bestehend, dass man die trockne Verbindung entweder durch wasserfreie Kalkerde allein oder durch ein Gemenge von dieser mit Kupferdrehspänen zersetzt in einem ähnlichen Rohr, wie bei der Verbrennungs-Analyse angewandt wird. Das vordere Ende desselben ist ein wenig ausgezogen, nach unten gebogen und hier zu einer kleinen Vorlage aufgeblasen, welche das abdestillirende Quecksilber aufnimmt,

---

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 22.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 333.

und welche nach beendigter Operation von dem Rohre abgeschnitten und gewogen wird, zuerst mit dem Quecksilber und darauf ohne dasselbe. Uebergerissene Verunreinigung durch die in das Rohr gelegte Masse wird durch einen Pfropf von Asbest verhindert, den man ganz nahe vor die ausgezogene Stelle des Rohrs schiebt. Die Reduction geschieht in einem Strom von Wasserstoffgas, welches vorher durch ein mit Stücken von festem Kalihydrat gefülltes Rohr und darauf über glühende Kupferspäne geleitet worden ist, um alle fremden, das Gas begleitenden Körper davon aufnehmen zu lassen. Ohne diese Vorsichtsregel erhält sich das Quecksilber nach der Destillation nicht spiegelblank.

Er versuchte diese Methode zur Bestimmung des Atomgewichts vom Quecksilber anzuwenden, indem er gewogene Quantitäten Quecksilberchlorid reducirte. Das Resultat der Versuche stimmte im Ganzen mit dem von Erdmann und Marchand überein, aber es variirte noch mehr wie das von diesen, so dass es sich daraus zeigt, dass die Methode nicht die Zuverlässigkeit hat, wie die von den deutschen Chemikern angewandte. Er nimmt 1250 als Atomgewicht des Quecksilbers an, weil dies ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs ist.

Quecksilberoxyd. Das auf nassem Wege bereitete gelbe Quecksilberoxyd, von dem Schaffner (Jahresb. 1846, S. 140) angegeben hat, dass es 20½ Procent Wasser enthalte, konnte er niemals wasserhaltig darstellen. Er liess es im Exsiccator austrocknen und es verlor dann bei + 150° nur noch eine Spur, nicht einmal 0,001 Wasser. Eine ähnliche Erfahrung hat auch Marchand [1]) gemacht.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 277.

Millon beschäftigte sich darauf mit den beiden isomerischen Modificationen des Quecksilberoxyds, der gelben und rothen. Er zeigt, wie die rothe Modification auch auf nassem Wege erhalten werden kann, wenn man essigsaures Quecksilberoxyd oder zweifach-basisches salpetersaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}}$ + $2\dot{H}g$, mit warmem oder mit kaltem Wasser auswäscht, oder wenn man ein Paar basische Chloride, HgCl + $4\dot{H}g$ und HgCl + $2\dot{H}g$, die bei den Salzen angeführt werden sollen, auf nassem Wege durch Alkali zersetzt. Die Zusammensetzung beider Modificationen ist völlig gleich.

Den bereits von Pelouze (Jahresb. 1844, S. 66) bemerkten Verschiedenheiten zwischen diesen beiden Modificationen fügt Millon noch folgende hinzu: die gelbe Modification verwandelt sich durch eine Lösung von Oxalsäure fast augenblicklich in farbloses oxalsaures Salz, besonders wenn sie noch vor dem Trocknen damit behandelt wird. Nach dem Trocknen geschieht dies langsamer. Die rothe Modification wird nicht einmal im Sieden von der Oxalsäure angegriffen. Eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol verwandelt die gelbe Modific. im Sieden in schwarzes basisches Chlorid, aber die rothe M. wird nicht davon angegriffen. Pelouze's Beobachtung, nach welcher die gelbe M. den Sauerstoff rascher und in einer niedrigeren Temperatur verlieren und sich reduciren sollte, wie die rothe, fand er, gleich wie schon früher Gay-Lussac, nicht bestätigt, und dies dürfte eine nothwendige Folge davon sein, dass die gelbe Modification in einer höheren Temperatur in die rothe übergeht, ehe sie reducirt wird. Millon hat im

Uebrigen mit keinem Wort die Idee von ungleichen isomerischen Modificationen berührt.

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Millon fand, dass das auf nassem Wege bereitete, wohl ausgewaschene und noch feuchte Quecksilberoxyd, wenn man es mit starkem kaustischen Ammoniak übergiesst, sich sogleich damit vereinigt. Soll aber die Verbindung rein erhalten werden, so muss das Ammoniak frei von Kohlensäure und Salmiak sein. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd bedarf dazu einer mehrtägigen Einwirkung, ehe die Vereinigung stattgefunden hat, und ist es krystallisirt, so behält es dabei die Krystallform. Beide Producte sind gelb, aber das erstere ist heller als das letztere, und beide haben einerlei Zusammensetzung. Nach dem Waschen und Trocknen bleiben sie in der Luft unverändert. Die Verbindung besteht aus $NH^3 + 4\dot{H}g + 2\dot{H}$. Sie verliert beim Erhitzen Wasser und wird $NH^3 + 4\dot{H}g$; zwischen 100° u. 131° wird sie zu $NH^2Hg + 3\dot{H}g$, oder einer Verbindung von 1 At. Quecksilberamid mit 3 At. Quecksilberoxyd, welche eine braune Farbe hat. Wahrscheinlich enthält diese Verbindung gleich von Anfang an Amid und 3, 2 und 1 Atom Wasser, weil sie alle mit Säuren einerlei amidhaltige Verbindung liefern, und mit den meisten Säuren auf 1 Atom Säure 3 Atome Quecksilberoxyd und 1 Atom Quecksilberamid. Millon betrachtet sie daher als eine gepaarte Basis. Beim raschen Erhitzen explodirt sie mit Heftigkeit.

Silber. Spratzen desselben.

H. Rose [1]) hat einige Beobachtungen über das Spratzen des Silbers mitgetheilt. Schmilzt man Silber in einem Tiegel unter einer Decke von Salzen, welche keinen Sauerstoff entwickeln, so wird durch diese

1) Poggend. Ann. LXVIII, 283.

die Berührung mit der Luft verhindert, das Silber kann keinen Sauerstoff aufnehmen, und es erstarrt beim Erkalten mit glatter Oberfläche und ohne zu spratzen. Setzt man aber diesen Salzen während des Schmelzens Salpeter oder zweifach-chromsaures Kali hinzu, so findet man das Silber nach dem Erkalten gespratzt und in dem Salze darüber eine Luftblase. Chlorsaures Kali verliert bei dieser Temperatur seinen Sauerstoff zu rasch, als dass das Silber etwas davon aufnehmen kann, und daher kann man damit kein Spratzen hervorrufen.

Silber, geschmolzen mit Kochsalz.

Wird Silber mit Kochsalz geschmolzen, so löst sich Silber in diesem auf, gleichwie sich viele Metalle in Cyankalium auflösen; das Natrium oxydirt sich, indem ein Doppelsalz von Chlornatrium und Chlorsilber in der Masse gebildet wird, wodurch das Silber durch ein solches Schmelzen 1 bis 2 Proc. an Gewicht verlieren kann. Aber da das Natron das Chlorsilber zersetzen würde, so muss es auf irgend eine Weise angewandt werden. Löst man das chlorsilberhaltige Kochsalz in Wasser auf, so wird der grösste Theil von dem Doppelsalze zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber. Aber die Lösung ist nicht alkalisch. Rose stellte seine Versuche in einem Porcellantiegel mit Deckel an; es wurde viel und zuweilen fast alles Kochsalz verflüchtigt. Er hält es für wahrscheinlicher, dass sich das Natron mit dem Kochsalze verflüchtigt habe, als dass es mit der Kieselsäure und Thonerde des Tiegels in Verbindung getreten sei. Wir wissen nicht viel darüber, wie sich wasserfreies Natron in einer höheren Temperatur verhält, so dass ein solches Verflüchtigen wohl möglich sein kann. Aber da man irdene Gefässe mit Kochsalzdämpfen glasirt, so scheint es ziemlich wahrschein-

lich, dass sich die Masse des Tiegels mit dem Natron vereinigt, welches sich in dem flüssigen Salze bildet, besonders da man nicht einmal kohlensaures Natron in einem Porcellantiegel schwach glühen kann, ohne dass die innere Glasur angegriffen wird. Dem Kochsalz eingemengte Körper, welche im Schmelzen das Natrium in grösserer Menge oxydiren können, als damit in Berührung kommende Luft, tragen zur Vermehrung der Bildung von Chlorsilber und des Verlustes an metallischem Silber bei. Dagegen wird die Bildung davon verhindert, wenn man das Kochsalz vor dem Schmelzen mit einer gewissen Quantität kohlensaurem Natron vermischt.

Ist das Silber, welches mit Kochsalz geschmolzen wird, kupferhaltig, so bildet sich kein Doppelsalz vom Chlorsilber, aber anstatt dessen von Kupferchlorür. Auch dieses Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem sich ein weisses Pulver absetzt, welches in der Luft grün wird, und die Flüssigkeit wird nach dem Vermischen mit kaustischem Ammoniak bald blau.

Ruthenium.

Claus [1]) hat die Abhandlung über Ruthenium bekannt gemacht, woraus im vorigen Jahresberichte, S. 181, ein kurzer Auszug mitgetheilt wurde. Ich will aus dieser Abhandlung Verschiedenes nachtragen, was am angeführten Orte nicht bemerkt worden ist.

Ruthenchlorür und Ruthenoxydul.

Wird metallisches Ruthenium in einer, an einem Barometerrohr ausgeblasenen Kugel in einem Strom von Chlorgas lange Zeit erhitzt, so erhält man im Anfange einen gelblichen Rauch, wahrscheinlich von einem höheren Chlorid (oder von einem Rückhalt von Eisen?), aber das Ruthenium erleidet dabei keine sichtbare Veränderung. Späterhin sublimirt sich ein

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 234.

wenig Sesquichlorür, und nach 2 bis 3 Stunden hat sich das Ruthenium in eine schwarze, zum Theil krystallinische Masse von *Chlorür* verwandelt. Aber um es bis ins Innere mit Chlor verbunden zu erhalten, muss man es dann herausnehmen, zu Pulver zerreiben und von Neuem in dem Chlorgas glühen, um auch die Theile von dem Metall in Chlorür zu verwandeln, welche vorher eingeschlossen waren. Diese Verbindung ist RuCl. Sie ist unlöslich in Säuren und wird nicht durch Einkochen mit Kalihydrat zersetzt. Die von dem Alkali durch Auslaugen befreiete Masse gibt an Salzsäure ein wenig Sesquioxydul, entstanden durch Oxydation während des Einkochens.

Man kann jedoch das Chlorür in Wasser aufgelöst erhalten, wenn man durch eine Lösung von Sesquichlorür lange Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch zuletzt eine azurblaue Lösung von Chlorür übrigbleibt, worauf der Schwefelwasserstoff nicht weiter mehr einwirkt. Sie ist dann eine Lösung von dem Chlorür in Salzsäure.

Das *Ruthenoxydul* wird erhalten, wenn man das auf trocknem Wege bereitete Chlorür mit ein wenig mehr kohlensaurem Kali oder Natron, als einem gleichen Atomgewicht entspricht, vermischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas glüht. Nach dem Ausziehen des Salzes und Alkali's bleibt das Oxydul in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Wasserstoffgas darüber weg, so erhitzt es sich, Wasser wird gebildet, und es bleiben 86,6 Proc. metallischen Rutheniums zurück. Das Oxydul ist also = $\dot{R}u$. Es ist in keiner Säure auflöslich.

Tropft man die blaue Chlorürlösung in eine Lösung von kaustischem Kali, so fällt das Oxydul wahr-

scheinlich in Gestalt von *Hydrat* nieder, aber es oxydirt sich dann eben so rasch, wie Eisenoxydulhydrat, so dass man nach dem Waschen und Trocknen nur das Hydrat von $\ddot{R}u$ erhält.

Sesquichlorür und Sesquioxydul. Wird das Oxyd, welches sich beim Zersetzen von ruthensaurem Kali mit Salpetersäure niederschlägt (Jahresb. 1847, S. 182) in Salzsäure aufgelöst und die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so erhält man *Ruthensesquichlorür*, welches in Wasser wieder auflöslich ist. Es ist $\text{Ru}\,\text{Cl}^3$.

Das *Sesquioxydul* wird erhalten, wenn man pulverisirtes Ruthenium in der Luft glüht; es nimmt dabei sehr rasch an Gewicht zu, bis sich $\text{Ru} + \ddot{\text{R}}\text{u}$ gebildet hat, wobei 100 Th. Metall 18 Th. an Gew. zugenommen haben; darauf geschieht die Oxydation viel langsamer, aber zuletzt wird die Masse schwarzblau, und dann ist sie in Sesquioxydul verwandelt, wobei ihr Gewicht zwischen 23 und 24 Theile zugenommen hat. Durch noch weiter fortgesetztes Glühen nimmt dieses allerdings noch an Gewicht zu, aber es lässt sich dadurch nicht in $\ddot{\text{R}}\text{u}$ verwandeln. Das *Sesquioxydulhydrat*, $\ddot{\text{R}}\text{u} + 3\dot{\text{H}}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Sesquichlorürs mit Alkali fällt. Es ist ein schwarzbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen und Erhitzen bis zum Austreiben des Wassers mit Feuer-Phänomen verglimmt, gleichwie die Hydrate von Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft wird es durch Wasserstoffgas reducirt, aber nicht vollständig. Ob die Reduction auf einem bestimmten Punkte stehen bleibt, scheint nicht untersucht zu sein. Beim Glühen wird es durch Wasserstoffgas vollständig reducirt. Das Hydrat löst sich in Säuren mit pomeranzengelber Farbe auf.

Das ***Ruthenoxyd***, $\ddot{R}u$, wird wasserfrei erhalten, wenn man Schwefelruthen in offener Luft glüht, bis alle Schwefelsäure ausgetrieben ist, worauf ein schwarzblaues, ins Grüne spielendes Pulver zurückbleibt. Sehr schön erhält man das Oxyd, wenn $Ru\ddot{S}^2$ geglüht wird, wobei das Oxyd zurückbleibt in Gestalt von kleinen, fast metallisch glänzenden Partikeln von einem grauen ins Grüne und Blaue spielenden Glanz. Das ***Ruthenoxydhydrat*** wird erhalten, wenn man Kalium-Ruthenchlorid, $KCl + RuCl^2$, in Wasser auflöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss vermischt und verdunstet. Es enthält jedoch eine Verbindung mit Natron. Nach dem Waschen und Trocknen ist es schmutzig gelb, ähnlich unreinem Rhodiumoxyd. Beim Erhitzen verglimmt es explosionsähnlich, so dass Theile davon umher geworfen werden. Es löst sich mit gelber Farbe in Säuren auf, und die Lösung wird beim Verdunsten rosenroth. **Ruthenoxyd.**

Die ***Ruthensäure*** existirt nur in Verbindung mit Basen, und selbst mit diesen verbunden erhält sie sich nicht so leicht. Es ist nur das ***Kalisalz*** untersucht worden. Man erhält es, wenn das Metall mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali geglüht wird. Die Auflösung ist pomeranzengelb und schmeckt zusammenziehend, wie Gerbsäure. Sie verträgt nicht durch Verdunsten sehr concentrirt zu werden, sondern die Säure fängt dabei an zerstört zu werden. Organische Körper werden dadurch geschwärzt. Wird die Säure durch andere Säuren ausgefällt, so entwickelt sich Sauerstoffgas, und es schlägt sich ein Hydrat nieder, welches Claus zuerst für $\ddot{R}u + 2\dot{H}$ ansah, welches aber, wie er nachher fand, mit Salzsäure Sesquichlo- **Ruthensäure.**

rür gibt, ohne Entwickelung von Chlor, und daher muss es Sesquioxydulhydrat sein.

Ruthensesquichlorür mit Reagentien. Dem Verhalten des Sesquichlorürs gegen Reagentien hat Claus einen besonderen Abschnitt in seiner Abhandlung gewidmet.

Alkalien, sowohl kaustische als auch kohlensaure, fällen sogleich Sesquioxydulhydrat aus, aber sie fällen es nicht vollständig.

Boraxlösung nimmt zuerst die Farbe der Lösung weg, aber sie scheidet nachher Sesquioxydulhydrat ab.

Ameisensaures Natron und *Oxalsäure* machen die Lösung farblos ohne etwas auszufällen. (Aber was ist die farblose Verbindung?).

Kaliumeisencyanür nimmt zuerst die Farbe der Lösung weg, aber nachher färbt sich diese grün.

Quecksilbercyanid gibt einen blauen Niederschlag und die darüberstehende Flüssigkeit hat eine blaue Farbe.

Salpetersaures Silberoxyd gibt zuerst einen schwarzen Niederschlag, welcher bald nachher weiss wird, während die Flüssigkeit eine rosenrothe Farbe bekommt.

Chlorkalium und *Chlornatrium* bewirken in einer concentrirten Lösung die Abscheidung von Doppelsalzen.

Schweflige Säure nimmt der Lösung ihre Farbe erst nach längerer Einwirkung.

Wasserstoffsulfid fällt daraus $\dddot{R}$. *Ammoniumsulfhydrat* bewirkt dasselbe, aber ein Ueberschuss davon löst den Niederschlag nicht merklich auf.

Ich habe diese Verwandlungen angeführt, weil mehrere davon Verhältnisse ausweisen, welche noch nicht erforscht worden sind, z. B. die Wegnahme der Farbe ohne Fällung, und die Hervorbringung

der rothen Farbe, ohne eine höhere Oxydation oder eine Vereinigung mit mehr Chlor.

Die Angabe im vorigen Jahresberichte, S. 183, über die Schwierigkeit, das Ruthenium mit Schwefel zu vereinigen, scheint auf einem Missverständniss dessen zu beruhen, was der Verf. gemeint hat. Denn er führt hier an, dass es eben so viele Sulfurete gibt, als Oxyde.

Auf trocknem Wege ist es schwierig, Schwefelruthen zu bekommen, denn wenn man Ruthen und Schwefel in Kohlensäuregas erhitzt, so destillirt der Schwefel ab, ehe das Metall mehr als einige wenige Procente davon aufgenommen hat. Glühen in einem Strom von Wasserstoffsulfid scheint nicht untersucht worden zu sein.

Auf nassem Wege fällt Wasserstoffsulfid Schwefelruthen, aber immer gemengt mit freiem Schwefel, dadurch entstanden, dass das Wasserstoffsulfid einen Theil der Ruthenverbindung auf einen niedrigeren Verbindungsgrad zurückgeführt hat, ohne es zu Schwefelmetall zu reduciren, während ein anderer Theil mit Schwefel verbunden niederfiel. Das so bereitete Schwefelruthen oxydirt sich leicht beim Trocknen, und es geht dabei einem Theil nach in schwefelsaures Salz über. Eine so getrocknete Masse explodirt beim Erhitzen mit Feuer-Phänomen, so wie auch, wenn man rauchende Salpetersäure darauf tropft. Dagegen löst sie sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Claus führt an, dass wenn man Schwefelruthen mit Wasserstoffsulfid aus einer Lösung von dem Sesquichlorür fällt, den Niederschlag dann (im luftleeren Raume?) trocknet und darauf in Kohlensäuregas erhitzt, er mit einer Art von Explosion verglimmt,

wobei Wasser und Schwefel entwickelt werden, und dass dann $\overset{'''}{Ru}$ zurückbleibe.

Zur Erklärung des hier entwickelten freien Schwefels gibt er an, dass wenn man das Sesquichlorür einem Theil nach mit Wasserstoffsulfid ausfällt, der Niederschlag die Zusammensetzung von $\overset{'''}{Ru}$ habe, dass aber, wenn man das Gas mehrere Stunden lang durch die Flüssigkeit gehen lässt, der Niederschlag dann eine gelbbraune Farbe besitze und $\overset{''}{Ru}$ sei, was bei dem angeführten Versuche durch Verlust von $\frac{1}{4}$ Schwefel in $\overset{'''}{Ru}$ zersetzt werde. Dies Verhalten weist dann aus, dass $\frac{1}{8}$ von dem Sesquichlorür in der Auflösung zurückbleibt, aber verwandelt in blaues Chlorür.

Doppelchlorverbindungen. *Kalium-Ruthensesquichlorür*, $KCl + RuCl^3$, wird erhalten, wenn man beide Salze vermischt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, wobei es in braunen Krystallen anschiesst. In diesem Zustande ist das Salz vollkommen unlöslich in 80procentigem Alkohol; aber dagegen wird es durch Alkohol nicht vollständig aus einer concentrirten Lösung in Wasser niedergeschlagen, und wenn es mit einem in Alkohol löslichen Doppelchlorid von einem anderen Metall gemengt ist, so löst es sich, selbst in trockner Form, um so viel mehr in Alkohol auf, je grösser die Einmengung von diesem Doppelchlorid ist. In einer Lösung von Salmiak ist dieses Doppelsalz wenig oder nicht löslich, und man kann damit einen Ueberschuss an Chlorkalium und darauf den Salmiak mit Alkohol auswaschen. Das krystallisirte Salz löst sich schwierig in kaltem Wasser, aber es schiesst doch erst aus einer concentrirten Lösung an.

Das *Natrium-Doppelsalz* bildet eine halb krystallinische, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Masse,

von der es Claus unentschieden lässt, ob sie etwas anderes ist, als ein einfaches Gemenge von beiden Salzen.

Mit *Chlorbarium* wird ein ähnlicher zerfliesslicher Körper erhalten, woraus starker Alkohol das Sesquichlorür auszieht und Chlorbarium zurücklässt.

Das *Ammonium-Doppelsalz* ist dem Kaliumsalz ganz ähnlich.

Kalium-Ruthenchlorid, KCl + RuCl^2, wird auf nassem Wege äusserst schwierig aus dem Sesquioxydule und Königswasser erhalten. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird der grössere Theil des Rutheniums mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Aber als diese Erfahrung gemacht wurde, war nur noch so wenig von dem Ruthen-Vorrath übrig geblieben, dass keine genauere Untersuchung des Verhaltens ausgeführt werden konnte.

Einmal wurde dieses Salz erhalten, als bei der Fällung des ruthensauren Kali's mit Salpetersäure zu viel Salpetersäure hinzugekommen war, welche das gefällte Oxyd mit brauner Farbe auflöste. Diese Auflösung gab nach dem Vermischen mit wenig Salzsäure und Verdunsten zuerst Salpeter und, wenn die rothe Mutterlauge weiter verdunstet wurde, so schoss daraus ein rothes Salz an, welches zuerst mit einer starken Salmiaklösung und darauf mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die Krystalle waren äusserst klein, aber bei einer bedeutenden Vergrösserung von 300 facher Linear-Dimension zeigten sie sich als durchsichtige, rosenrothe Prismen mit zugespitzten Enden. Sie lösten sich leicht in Wasser mit rosenrother Farbe auf, waren unlöslich in Alkohol von 70 Procent, aber sie wurden durch Alkohol nur unvollständig aus ihrer Lösung in Wasser gefällt. Wasserstoff-

sulfid fällte wenig oder nichts, und die Flüssigkeit behielt ihre rothe Farbe. Alkali gab einen gelatinösen Niederschlag, welcher oben schon als Ruthenoxydhydrat angeführt worden ist. Aus dem mit Wasserstoffgas reducirten Salze wurde ein Metall erhalten, welches durch Glühen mit Kali und Salpeter ruthensaures Kali gab.

Es ist zu bedauern, dass dieses Salz nicht mit Wasserstoffgas reducirt wurde. Wenn die Zusammensetzung so beschaffen ist, wie sie Claus vermuthet, so ist es wenigstens eine ungewöhnliche Modification. Sowohl Iridium als auch Osmium geben ähnliche rothe Salze, deren Hervorbringung nicht immer glückt, wenn man will, die man aber zufälliger Weise bekommt. Es ist wichtig alles auszumitteln, was sie betrifft.

Ich glaube das hier in Frage stehende Doppelsalz, aber von ganz anderen Eigenschaften erhalten zu haben, als eine Portion eines von Claus erhaltenen Rutheniums genau mit Chlorkalium im Ueberschuss vermischt und im gelinden Glühen über einer Spirituslampe einem anhaltenden Strome von Chlorgas ausgesetzt wurde. Aus der schwarzen Masse löste Wasser Chlorkalium auf, welches mit kleinen Quantitäten Wasser nach einander ausgezogen wurde, bis die Lösung anfing sich zu färben, welche dann ebenfalls abgegossen wurde. Der Rückstand war dann ähnlich dem mit Iridium erhaltenen Doppelsalze, und er löste sich auch mit derselben Farbe auf, welche nicht von der einer daneben gestellten Probe von diesem Salze unterschieden werden konnte, so dass ich anfangs das Ruthensalz nur als damit identisch betrachten konnte. Aber nach einigen Stunden fing die Ruthenlösung an trübe zu werden, sie setzte Ruthensesqui-

oxydul ab und liess eine tief braune Lösung von dem Sesquioxydulsalze zurück, während die Iridiumlösung ganz unverändert blieb. Bei einem Versuche, das Ruthensalz in der Wärme völlig aufzulösen, wurde es zersetzt in Sesquichlorürsalz und in das Hydrat von Ruthensesquioxydul, was wohl hinreichend erklärt, weshalb es so schwierig ist, dieses Salz auf nassem Wege darzustellen.

Schwefelsaures Ruthenoxyd.

Wird Ruthensesquisulfuret in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, so erhält man eine pomeranzengelbe Lösung, welche nach Claus $\ddot{\mathrm{Ru}}\dddot{\mathrm{S}}^2$ enthält, und welche beim Verdunsten einen braunen Syrup zurücklässt, der bis zur Trockne abgedunstet werden kann und dann eine amorphe gelbe Masse gibt, die sich zu Pulver zerreiben lässt, und in der Luft zu einem Syrup zerfliesst, welcher sauer und zusammenziehend schmeckt. Die Lösung davon in Wasser wird anfangs nicht durch Alkali gefällt, aber beim Verdunsten scheidet sich das gelbbraune gelatinöse Hydrat des Oxyds ab. Die Lösung von diesem Salze wird beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff nicht blau. — Es ist zu bedauern, dass die Ruthensalze von anderen Säuren nicht auch weiter verfolgt worden sind.

Iridium.

Claus hat ferner Versuche angestellt, um Ruthenium und Iridium mit einander zu vergleichen. Er glaubt, dass die Verbindungen, welche früher von Iridium in Gestalt von Sesquichlorür und von Sesquioxydul beschrieben worden sind, ihre Haupt-Charaktere und besonders ihre Farbe von Ruthenium gehabt haben, und dass reines Kalium-Iridiumsesquichlorür nicht braun, sondern grün sei, so hellgrün, dass das Salz in Pulverform fast weiss ist. Iridium gibt keine andere braune Verbindungen, als die Chlo-

rid-Doppelsalze. Die von mir im Jahresberichte 1846, S. 298, angeführten Versuche haben nicht seine Ueberzeugung verändert. Er erkennt noch kein anderes Sesquichlorürsalz von Iridium als rein an, als das grünliche in der Augitform krystallisirende, welches aus 3 K€l + Jr €l^{3} (beschrieben im Jahresb. 1846, S. 297) besteht. Hiergegen kann jedoch die Einwendung gemacht werden, dass die Verbindungen der Sesquichlorüre mit Chlorkalium auch nach anderen Verhältnissen stattfinden können, und dass es keineswegs entschieden ist, dass alle einerlei Farbe haben sollten. Ich gab an, dass wenn man reines Kalium-Iridiumchlorid in vielem siedenden Wasser auflöst und in einem Kolben anhaltend kocht, ein schwarzes Iridiumoxyd niederfällt, während die Flüssigkeit eine immer tiefere braune Farbe bekommt. Wird sie dann von dem ausgefällten Oxyd abfiltrirt und verdunstet, so bleibt ein braunes Salz zurück, welches nicht regelmässig angeschossen erhalten wird. In Wasser ist es äusserst leicht löslich und Alkohol schlägt es daraus mit brauner Farbe nieder. Dieses Salz ist nicht mehr ein Chlorid-Doppelsalz, und Claus glaubt, dass die braune Farbe, welche es hat, von unzersetztem Chlorid herrührt. Dieses wird dadurch vermieden, dass man es noch länger kocht, so dass sich keine Spur von dem Chlorid-Doppelsalze aus der höchst concentrirten Lösung absetzt, welche beim freiwilligen Verdunsten zu einer braunen, verzweigt angeschossenen Masse eintrocknet. Es ist allerdings nicht das von Claus beschriebene Salz, indem es nicht 3 Atome Chlorkalium auf 1 Atom Sesquichlorür enthalten kann, sondern nur 1 oder höchstens 2. Es ist also ein anderes, wie das von Claus beschriebene krystallisirte, hellgrüne Salz, welches nicht voraussetzt, dass, weil

dieses in Pulverform eine hellgrüne Farbe hat, nicht auch andere Doppelverbindungen von dem Sesquichlorür braun gefärbt sein könnten.

Er gibt ferner an, dass wenn man reines Iridium im Silbertiegel mit einer hinreichenden Menge Salpeter zwei Stunden lang glüht, eine schwarzgrüne Masse erhalten wird, woraus Wasser einen Theil mit tief indigblauer Farbe auflöst, und einen andern Theil ungelöst zurücklässt, welcher nach gutem Auswaschen schwarzblau und krystallinisch ist. Er ist völlig neutral, geschmacklos und besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Irdium	61,79	2	60,058
Sauerstoff	14,99	6	14,624
Kali	11,89	1	14,352
Wasser	11,33	4	10,966.

Die Abweichung in dem Kaligehalte scheint von der Unmöglichkeit abzuhängen, die Verbindung völlig auszuwaschen, ohne dass das Wasser auch Kali wegnimmt. Bei allen Versuchen wurde jedoch gefunden, dass der Sauerstoff gerade dem Gehalt an Metall entsprach, nämlich $Ir + 3O$, was also ein vorher unbekannter höherer Oxydationsgrad ist, welcher Iridiumsäure genannt werden kann. Dieses blaue, in Wasser unauflösliche Salz löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf, welche allmälig in Grün und zuletzt beim Erwärmen in Braun übergeht, worauf sich gewöhnliches Kalium-Iridiumchlorid absetzt. Dabei entwickelt sich Chlorgas.

Claus gibt an, dass wenn man Kalium-Iridiumsesquichlorür in Auflösung mit Kalihydrat vermischt, kein Niederschlag gebildet wird, dass die Flüssigkeit, wenn man sie in der Luft stehen lässt, Sauerstoff absorbirt und eine blaue Farbe bekommt, und dann

das blaue Hydrat des Iridiumoxyds = $\dot{I}r + 2\dot{H}$ abscheidet, welches aber immer 3 bis 4 Proc. Kali enthält, was nicht ausgewaschen werden kann.

Das blaue Hydrat löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf, welche allmälig grün und zuletzt braun wird. Man hat dann Iridiumchlorid, verunreinigt durch eine geringe Portion von dem Doppelsalz in der Lösung. Diese Aehnlichkeit in dem Farben-Verhältnisse mit dem, welches stattfindet, wenn man iridiumsaures Kali in Salzsäure auflöst, ist sonderbar und veranlasst Bedenken, wie es sich eigentlich mit der sogenannten Iridiumsäure verhalten möge. Es ist nicht gewöhnlich, dass zwei Oxydationsgrade so einerlei Farbennüancen hervorbringen können. Das blaue Hydrat verliert beim Erhitzen Wasser und verglimmt dann lebhaft, während es in die unlösliche Modification übergeht, wobei es 1 bis 1½ Proc. Sauerstoff verliert.

Wird das Sesquioxydul-Doppelsalz in der Wärme und ohne Luftzutritt mit Kalihydrat niedergeschlagen, so bekommt man ein Sesquioxydulhydrat gefällt, was sich aber beim Waschen in der Luft so rasch oxydirt, dass es sich zuletzt in blaues Oxydhydrat verwandelt. Dagegen kann man aus dem trocknen Sesquioxydul-Doppelsalz, wenn man es mit kohlensaurem Natron beim Abschluss der Luft glüht, und die Masse mit Wasser auslaugt, das Sesquioxydul bekommen, welches aber in Säuren unauflöslich ist.

Claus gibt ferner an, dass wenn man pulverisirtes Kalium-Iridiumchlorid mit einer nicht gar zu concentrirten Lauge von Kalihydrat reibt, und dazu einen weichen Körper anwendet, sich das Salz in ein hellgrünes krystallinisches Pulver verwandelt, dessen Krystallform sich unter starker Vergrösserung als die dem Kalium-Iridiumsesquichlorür angehörig zeigt. Die-

ses Salz wird in dieser Form nicht durch Kalihydrat zersetzt, aber es ist nach dem Abgiessen in Wasser löslich mit gewöhnlichen Eigenschaften. Vermischt man eine concentrirte Lösung von KCl + $IrCl^2$ mit kaustischem Kali, so schlägt sich zuerst ein wenig von dem Salze nieder, aber es löst sich dann wieder auf und die Lösung bekommt eine olivengrüne Farbe. Setzt man dann Alkohol hinzu, so fällt Kalium-Iridiumsesquichlorür, 3KCl + $IrCl^3$, in Gestalt eines grünweissen lockeren Pulvers nieder. Claus erklärt dies so, dass das Kali Chlor aus dem Chlorid aufnehme und damit chlorigsaures Kali bilde, dessen Vorhandensein er jedoch nur vermuthet, aber nicht dargelegt hat. Aber diese Verwandlung scheint noch mit einer anderen Schwierigkeit behaftet zu sein, an die Claus nicht gedacht zu haben scheint. Das zerstörte Salz besteht aus KCl + $IrCl^2$, das neu gebildete aus 3KCl + $IrCl^3$. Von 2 Atomen KCl + $IrCl^2$ und 1 Atom Kali kann 3KCl + $IrCl^3$ entstehen, aber woher das Chlor kommen soll, welches die chlorige Säure bildet, lässt sich nicht einsehen.

Claus glaubt, dass das Iridiumchlorür noch unbekannt sei, und dass das, was ich als Chlorür und Doppelsalze davon beschrieben habe, Sesquichlorür wäre. Ich will nicht die Möglichkeit in Abrede stellen, dass es sich so verhält, aber ich glaube, dass dieses, ehe man es annimmt, förmlich bewiesen werden muss, was noch nicht geschehen ist.

Osmium-Iridium. Leichte Zersetzung desselben.

Die chemische Operation der Zersetzung von Osmium-Iridium gehört, besonders wegen des schwierigen Zerreibens des Erzes, zu einer der schwierigsten. Fritzsche [1]) hat eine Methode erfunden, wo-

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 483.

durch sie zu einer der leichtesten wird. Ich will sie so beschreiben, wie sie Fritzsche die Güte gehabt hat mir in meinem Laboratorium zu zeigen. In einem eisernen Tiegel, dessen innerer Raum 8 bis 10 Mal grösser ist, als die Masse einnimmt, werden gleiche Theile (in diesem Falle 20 Grammen) festes Kalihydrat und chlorsaures Kali über einer Spirituslampe zusammen geschmolzen, und, wenn die Masse gehörig fliesst, so werden 6 Theile (hier 120 Grammen) Osmium-Iridium hinzugesetzt, so wie dieses ist ohne vorheriges Reiben zu Pulver. Die Masse beginnt dann augenblicklich sich zu zersetzen, es geht viel Sauerstoffgas weg, wodurch ein starkes Aufblähen entsteht, weshalb der grössere Raum in dem Tiegel erforderlich ist, und in wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Masse ist dann fest und schwarz. Man bemerkt dabei nicht im Geringsten den beschwerlichen Geruch der Osmiumsäure. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser übergossen und gelinde erwärmt. Die Lösung wird, nachdem sich alles Salz aufgelöst hat, so trübe wie sie ist, in eine Flasche abgegossen, und darin verschlossen. Das Ungelöste wird dann noch ein Paar Mal mit wenigem warmem Wasser behandelt, und diese Lösungen der ersteren hinzugefügt.

Was dann zurückbleibt ist Iridiumoxyd und unzerstörtes Osmium-Iridium, welches sogleich durch Schlämmen abgeschieden wird, um das Letztere auf diese Weise weiter zu behandeln. Man wendet bei dieser Operation viele Male mehr Osmium-Iridium an, als oxydirt werden kann, weil sich vor beendigter Entwickelung des Sauerstoffgases um so mehr oxydirt, je grösser die Oberfläche ist, welche mit dem geschmolzenen Salze in Berührung kommt, und wei

der unzersetzte Theil mit unverändertem Ansehen wieder erhalten wird. Der eiserne Tiegel wird dabei nicht im Mindesten angegriffen.

Die abgegossene Lösung ist nach dem Klären, wobei sich daraus Iridiumoxyd, verunreinigt durch Osmiumoxyd, abgesetzt hat, schön pomeranzengelb, und sie enthält nun ruthensaures und osmiumsaures Kali. Durch genaue Sättigung mit reiner Salpetersäure schlägt sich die Ruthensäure als Ruthenoxyd nieder, und die davon abgeschiedene Lösung von osmiumsauren Kali wird dann zur Bereitung von Osmium-Präparaten angewandt.

Osmiumknallsäure.

Fritzsche und Struve haben eine neue gepaarte Säure vom Osmium entdeckt, welche knallende Salze gibt, und die sie ***Osman-Osmiumsäure*** nennen Sie besteht aus $\dddot{Os} + Os\bar{N}$, d. h. aus 1 Atom Osmiumsäure und 1 Atom von einer Verbindung von 1 Atom Osmium und 1 Aequivalent Stickstoff. Werden die Salze dieser Säure bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so trennen sich Osmium und Stickstoff, wie dies mit Stickstoffmetallen gewöhnlich ist, mit einer mehr oder weniger gewaltsamen Explosion. Die Zusammensetzung dieser Säure gibt einen directen Beweis für die Zusammensetzung der gewöhnlichen Knallsäuren. Bei den Salzen komme ich auf diese Säure wieder zurück. Der Name ***Osman*** gründet sich darauf, dass wir mit der Endigung ***an*** verschiedene Verbindungen des Stickstoffs bezeichnen. Wenn dann diese Endigung im Allgemeinen eine Stickstoffverbindung ausdrücken soll, so bedeuten Osman, Mercuran und Argentan: Stickstoffosmium, Stickstoffquecksilber und Stickstoffsilber.

Platinsesquichlorür.

Claus [1]) hat untersucht, ob ein Platinsesquichlorür existirt oder nicht, und leitete zu diesem Endzweck schwefligsaures Gas in eine Lösung von Platinchlorid gerade bis zu dem Punkte, wo sie anfing mit Salmiak keinen Niederschlag mehr zu geben. Dann wurde sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium versetzt, wodurch ein gelatinöser, fleischrother Niederschlag entstand. Bleibt dieser sich selbst überlassen, so geht er allmälig in kleine Krystalle von Kaliumplatinchlorid über. Daraus schliesst er, gleichwie Magnus schon früher, dass dieses Sesquichlorür nicht existirt. Aber was war der gelatinöse Niederschlag? Darüber ist nicht ein Wort gesagt. Es ist jedoch klar, dass dieser gerade enthalten konnte, was er suchte, und dass es sich allmälig in Chlorid und in das Chlorür-Doppelsalz theilt, in Folge ihrer Neigung zu krystallisiren.

Gold. Vergoldung auf nassem Wege.

Barral [2]) hat eine interessante und wichtige Untersuchung über den chemischen Verlauf beim Vergolden auf nassem Wege ausgeführt. Sie würde mich jedoch zu weit in das Technische dieser Operationen führen, wenn ich darüber berichten wollte, daher kann ich nur auf die Abhandlung verweisen.

Salze. Constitution derselben.

E. Kopp [3]) hat seine Ansichten über die Constitution der Salze mitgetheilt. Er verwirft ganz die Ansicht, nach welcher man die Salze als aus einem Metall zusammengesetzt betrachtet, verbunden mit dem Radical der Säure und allem Sauerstoff. Die Ansicht, welche sie als aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt betrachtet, ist natürlicher, aber die

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 257.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 5.
3) Revue Scientif. et industr. par M. Quesneville, XXIV, 21.

richtigste scheint ihm darin zu bestehen, dass man das Salz als ein einziges Ganze betrachtet, worin weder Base noch Säure vorhanden ist. Diese ist gerade die Ansicht, welche ich in der fünften deutschen Auflage meines Lehrbuchs, Th. III, S. 15—17, aufgestellt habe. Darauf gestützt glaubt er, dass die Symbole für die Salze anders bezeichnet werden müssten, z. B. nicht $KO + SO^3$, sondern KO^4S.

Dies ist eine Frage, welche ganz und gar auf eines Jeden Meinung beruht. Unsere Symbole haben zum Zweck, die Natur der Körper auf eine leicht fassliche Weise zu versinnlichen, nicht um einen richtigen Begriff zu geben, wie die Atome in der Verbindung geordnet liegen, was wir wohl niemals sicher erfahren werden. Die Formel $KO + SO^3$ sagt, dass schwefelsaures Kali aus Kali und Schwefelsäure zusammengesetzt werden kann, und dass Kali und Schwefelsäure daraus erhalten werden können. Aber was sagt KO^4S? Durchaus nichts mehr als dass Kalium, Schwefel und Sauerstoff in der Verbindung enthalten sind. Wer bei diesen Fragen etwas weiter nachdenkt, sieht leicht ein, dass in dem neuen Körper, dem Salze, welches nun ein neutrales Ganzes für sich ist, die Zusammensetzung der Säure und der Base vor der Vereinigung, so wie auch die Anordnung der einfachen Atome in beiden erhalten worden sind, denn sonst wäre es unerklärlich, weshalb nicht essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd absolut einerlei Körper wären.

Gestützt auf seine Phantasiegebilde von den Salzen kommt Kopp zu der Ansicht, dass, da das Wasser 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff in Gasform, und das Kupferoxydul aus $2Cu + O$ besteht, alle Atomgewichte der elektropositiven Grund-

stoffe nur halb so gross genommen werden müssten, wie wir sie jetzt annehmen, und dass die Formel des schwefelsauren Kali's K^2O^4S geschrieben werden müsse. Aber um *gute* Theorien zu machen, ist etwas mehr erforderlich, als seinen Gedanken freies Spiel zu geben.

Löslichkeitsgrad verschiedener schwer löslicher Salze.

Fresenius [1]) hat die höchst nützliche Arbeit vorgenommen, den Grad der Löslichkeit verschiedener schwer löslicher Körper zu bestimmen, welche wir bei Analysen mehr oder weniger zur Berechnung der Quantität einiger Bestandtheile anwenden. Die Versuche geschahen theils mit Wasser und theils mit Alkohol.

a) In Wasser.

a) ***Löslichkeit in Wasser.***

Kohlensaurer Baryt bedarf 14137 Theile kalten und 15421 Theile siedenden Wassers. Diese Lösungen werden durch Schwefelsäure sogleich gefällt. Aber wenn kohlensaurer Baryt aus einer Lösung von Chlorbarium mit einem Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen wird, so bleibt auf 141000 Th. von der Flüssigkeit nur 1 Th. kohlensaurer Baryt aufgelöst.

Kieselfluorbarium löst sich in 3802 Theilen kalten und in 3392 Th. siedenden Wassers. Von kaltem Wasser, welches wenig Salzsäure enthält, bedarf es 733 Th., aber von demselben sauren Wasser im Sieden 640 Th. Aber die Lösung geschieht durch Zersetzung und wird also nach ungleichem Zusatz von Säure verschieden.

Schwefelsaure Strontianerde löst sich in 6896 Th. kalten und 9368 Th. siedenden Wassers. Von einer Flüssigkeit, welche ein Gemenge von freier

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX, 117.

Schwefelsäure und Salzsäure enthält, bedarf sie 11000 bis 12800 Theile, um aufgelöst zu bleiben.

Kohlensaure Strontianerde braucht 18045 Th. kaltes Wasser, um sich aufgelöst zu erhalten, und wenn das Wasser ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist, so bedarf sie nur 56545 Theile davon.

Kohlensaure Kalkerde bedarf 10600 Th. kaltes und 8834 Th. siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden. Enthält die Flüssigkeit kaustisches und kohlensaures Ammoniak, so sind 65246 Th. davon erforderlich, um aufgelöst zu bleiben.

Talkerde bedarf nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen 55368 Theile kaltes oder siedendes Wasser. Die Lösung reagirt, ungeachtet ihres geringen Gehalts, schwach aber deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier.

Hierbei ist jedoch die Anmerkung zu machen, dass die Talkerde zwei isomerische Modificationen hat. In der einen vereinigt sie sich mit Wasser zu Hydrat, und in der anderen hat sie dieses Vermögen verloren. Wir fragen dann: 1) wie gross ist ihre Löslichkeit in diesem Zustande? und 2) kann die hier beobachtete Löslichkeit der letzteren Modification noch durch ein anhaltendes Weissglühen, wodurch sie in denselben Zustand wie im Periklas kommt, weiter vermindert werden?

Kohlensaures Bleioxyd braucht 50551 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung, aber wenn es aus einer Lösung von Bleizucker durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak gefällt wird, so behalten 23450 Th. von der Flüssigkeit 1 Th. kohlensaures Bleioxyd aufgelöst. Ungefähr dasselbe scheint bei der Fällung aus salpetersaurem Bleioxyd

der Fall zu sein, so wie auch bei der Fällung v
essigsaurem Bleioxyd mit oxalsaurem Ammoniak.

Schwefelsaures Bleioxyd löst sich in 228
Th. kalten Wassers, aber in 36504 Th., wenn es fr
Schwefelsäure enthält. Gleichzeitige Gegenwart vo
schwefelsaurem Ammoniak in der Flüssigkeit schei
alle Löslichkeit zu verhindern.

Basisches kohlensaures Zinkoxyd braucht 4464
Th. kaltes Wasser.

b(In Alkohol.

b) *In Alkohol.*

Wasserfreies *Chlorbarium* braucht von kalten
99,3 procentigem Alkohol 8108, aber in der Siedhitz
nur 4857 Theile. Aus der siedend filtrirten Lösun
scheidet sich ein wenig Chlorbarium ab, und nac
dem Erkalten enthalten 6885 Th. Alkohol noch 1 Th. Sal

Chlorstrontium bedarf von demselben Alkohol i
der Kälte nicht mehr als 114,6 Th., und nach de
Kochen und Erkalten 111,6 Th. Nach einem ¼ stün
digen Sieden enthielt die Lösung weniger Salz, näm
lich 1 Th. davon auf 262 Th. Alkohol.

Chlorplatinkalium löst sich in 12083 Theile
kalten 97½ procentigem, 3775 Theilen 76 procentige
und 1053 Th. 55 procentigem Alkohol. Von dem 7
procentigem Alkohol lösen, wenn er freie Salzsäu
enthält, 1835 Theile 1 Th. von dem Salze auf.

Ammoniumplatinchlorid löst sich in der Käl
in 26535 Theile 97½ procentigem, 1406 Th. 76 pr
centigem und in 665 Th. 55 procentigem Alkoh
auf. Von 76 procentigem Alkohol lösen, wenn
freie Salzsäure enthält, 672 Theile 1 Th. von de
Salze auf.

Wassergehalt verschiedener schwefelsaurer Salze.

Pierre [1]) hat eine Untersuchung über den Wa

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 239.

sergehalt verschiedener schwefelsaurer Salze von Basen, welche mit schwefelsaurer Talkerde isomorphe Salze geben, ausgeführt. Graham hatte angegeben, dass in den einfachen schwefelsauren Salzen von diesen Salzen 1 Atom Wasser immer mit einer grösseren Kraft zurückgehalten werde, wie die übrigen, welche bei + 100° weggehen, während wenn sich das einfache Salz z. B. mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz vereinigt und dieses krystallisirte Doppelsalz einer Temperatur von + 100° ausgesetzt wird, alles Wasser weggehe, ohne dass das letzte Atom davon stärker als die übrigen zurückgehalten werde. Dieses Verhalten scheint mit den übrigen Verbindungsgesetzen wohl übereinzustimmen, so dass es aller Wahrscheinlichkeit nach richtig zu sein scheint, wenn auch daraus nicht folgt, was Graham daraus schliessen zu müssen geglaubt hat, nämlich dass das letzte Atom Wasser in dem einfachen Salze als eine Basis betrachtet werden müsse, was wohl eben so wenig Grund für sich hat, als das schwefelsaure Kali in dem Doppelsalze als eine solche zu betrachten. Pierre hat das wahrscheinlich nicht Richtige in diesem Schluss dadurch hinwegräumen wollen, dass er die Richtigkeit des Factums zu widerlegen suchte. Er setzte daher diese einfachen schwefelsauren Salze mit Krystallwasser in einem Strom von trockner Luft einer Temperatur von + 110° aus, und fand, dass wenn man diesen Luftstrom 7 bis 8 Stunden lang fortdauern lässt, alles Wasser weggeht und das Salz wasserfrei wird. Auch dieses Factum kann richtig sein, ohne dass es beweist, was es beweisen soll, nämlich dass das letzte Wasseratom mit einer grösseren Kraft als die übrigen zurückgehalten werde. Denn wenn von 7 Atomen Krystallwasser 2 bei +

50° weggehen, darauf 4 bei + 100° und das 7te erst langsam bei + 110°, so beweist dies klar, dass die verschiedenen Wasseratome mit einer ungleichen Vereinigungskraft gehalten werden, und dass es zum Beweise dieser ungleichen Kraft ganz gleichgültig sein kann, ob das letzte Atom in 6 bis 8 Stunden bei + 110° oder sogleich bei + 150° oder + 200° ausgetrieben werden kann.

In Betreff des Wassergehalts der einfachen schwefelsauren Salze glaubt er ein abweichendes Resultat für schwefelsaures Nickeloxyd erhalten zu haben, nämlich 6 Atome, anstatt 7, welche Mitscherlich angegeben hat. Aber er hat nichts davon gewusst, dass das von ihm untersuchte octaëdrische Salz vorher bekannt, und der Wassergehalt darin zu 6 Atomen bestimmt war.

Aus Mitscherlich's und mehrerer Anderer Versuchen ist es bekannt, dass die Doppelsalze dieser schwefelsauren Basen mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd im Allgemeinen unter sich isomorph sind, und dass sie 6 Atome Krystallwasser enthalten.

Bei seinen Versuchen hat er Abweichungen gefunden, z. B. $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Z}n\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$. Man kann nicht den Verdacht schöpfen, dass seine analytischen Resultate einen so grossen Fehler einschliessen sollten, wie 4 Proc. Wasser zu viel. Aber war das Salz, welches er analysirte, mit dem Salze isomorph, worin man gewöhnlich 6 Atome Wasser gefunden hat? Diesem Umstande hat er keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und hat die Isomorphie stattgefunden, so ist seine Angabe unrichtig. Dasselbe gilt von den übrigen Doppelsalzen, worin er andere Wassergehalte wie seine Vorgänger gefunden hat.

Ausserdem hat er als Doppelsalze mehrere isomorphe Zusammenkrystallirungen dieser schwefelsauren Basen unter sich beschrieben, wobei natürlicher Weise diese Salze mit dem Wassergehalte angeschossen waren, welches jedes besondere Salz unter denselben Umständen für sich aufnimmt.

Graham [1]) hat den von Pierre hingeworfenen Handschuh aufgenommen und mit Gegen-Versuchen beantwortet. Was die Angabe betrifft, dass das letzte Wasseratom in den einfachen schwefelsauren Salzen, welche zu der jetzt angeführten Art gehören, nicht mit einer grösseren Kraft, als die übrigen zurückgehalten werden soll, so hat er durch neue Versuche dargelegt, dass $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$ bei + 100° in $\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{H}$ verwandelt wird, und dass es, wie lange man es auch in dieser Temperatur erhält, kein Wasser mehr verliert.

Unter den Doppelsalzen, in welchen Pierre einen abweichenden Wassergehalt gefunden hatte, befand sich $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Cu}\dddot{S}$, welches 7 Atome Wasser, aber nicht 6 Atome aufnehmen sollte. Bei 3 Analysen, welche auf Graham's Veranlassung von Fownes mit diesem Salze angestellt wurden, bekam derselbe 24 bis 25,2 Procent Wasser, bei einer 24,4. Nach der Berechnung würde das Salz, wenn es 6 Atome Wasser aufnimmt, 24,4 Procent davon enthalten, dagegen nach Pierre's Formel 27,40 Proc.

Schwefligsaure Salze.

Ich führte im Jahresberichte 1847, S. 205, einige von Rammelsberg privatim mitgetheilte Berichtigungen zu den Angaben über schwefligsaure Salze mit, welche nach Muspratt im Jahresb. 1846, S. 216, aufgenommen worden sind. Rammelsberg [2]) hat

1) Phil. Magaz. XXVIII, 289.
2) Poggend. Ann. LXVII, 245. 391.

nachher eine ausführlichere Arbeit über diese Salze mitgetheilt, woraus ich hier das Folgende hinzufügen will.

Schwefligsaures Kali konnte im neutralen Zustande nicht krystallisirt erhalten werden. Eine gesättigte Lösung wurde beim Erhitzen trübe, aber beim Erkalten wieder klar.

Schwefligsaures Natron krystallisirt leicht. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem, aber unlöslich in Alkohol, und es wird bei + 150⁰ wasserfrei. Rammelsberg fand darin nicht mehr als 7 Atome oder 49,85 Proc. Krystallwasser. Muspratt hatte 10 Atome oder 58,69 Proc. Wasser darin gefunden. In dem *zweifach-schwefligsauren Natron* fand Rammelsberg 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz, was 4,5 Proc. entspricht, Muspratt fand doppelt so viel.

Schwefligsaure Kalkerde enthält, wie Muspratt gefunden hat, 2 Atome Krystallwasser, aber das Salz, welches aus einer Lösung in schwefliger Säure beim Verdunsten über Schwefelsäure anschiesst, ist $2\dot{C}a\ddot{S} + \dot{H}$, und enthält nur 6,95 Procent Wasser. Muspratt gibt dafür 23 Procent an $= \dot{C}a\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Schwefligsaure Talkerde schiesst in kleinen Krystallen an, welche dem rhomboëdrischen System angehören und sich in 20 Theilen Wasser auflösen. Es hält das Wasser sehr hartnäckig zurück, so dass das letzte davon erst bei + 200⁰ weggeht, wobei sich das Salz zugleich unter Abgabe von Schwefel in schwefelsaures Salz verwandelt. Rammelsberg fand darin 6 Atome oder 50,58 Proc. Wasser. Muspratt gibt nur 3 Atome an.

Aus einer gemengten Auflösung von schweflig-

saurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurer Talkerde schoss zuerst das letztere Salz allein an und darauf ein leichtes lösliches Doppelsalz in weniger regelmässigen Krystallen, welches aus $\dot{A}m\ddot{S} + 3\dot{M}g\ddot{S} + 5\dot{H}$ bestand.

Schwefligsaures Kali gibt mit *schwefelsaurem Nickeloxyd* einen schleimigen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Nickeloxyd mit beiden Säuren ist, worin das schwefligsaure Salz einen Ueberschuss an Oxyd enthält.

Schwefligsaures Kobaltoxyd gibt mit kaustischem Ammoniak eine blaue Lösung, woraus Alkohol ein gelbes krystallinisches Pulver niederschlägt, welches schweflige Säure, Ammoniak und $\ddot{C}o$ enthält. Das Kobaltsalz gibt mit schwefelsaurem Kobaltoxyd einen rothen Niederschlag, welcher ein basisches Doppelsalz von beiden Säuren ist, gleichwie das Nickelsalz.

Schwefligsaures Kupferoxyd-Oxydul löst sich in schwefligsaurem Kali ohne Farbe auf, und man kann dann aus der Lösung ein unregelmässig angeschossenes Salz erhalten, welches in der Luft leicht zerstört wird, und nach Rammelsberg aus $\dot{C}u\ddot{S} + 8\ \dot{K}\ddot{S} + 16\ \dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Wird auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit Wasser übergossen und schwefligsaures Gas hineingeleitet, so erhält man eine farblose Verbindung, welche ein saures Oxydulsalz ist, die aber ohne Veränderung schwierig trocken erhalten werden kann. Sie wird graubraun, riecht nach schwefliger Säure und verwandelt sich bald in schwefelsaures Salz. Nach Rammelsberg's Versuchen enthält es keine Schwefelsäure. Der Ueberschuss an Säure ist nicht

immer gleich, aber er geht niemals bis zum zweifach-schwefligsaurem Salz.

Unterphosphorigsaure Salze. Wurtz[1]) hat verschiedene unterphosphorigsaure Salze beschrieben und in der Absicht analysirt zu beweisen, dass in einem jeden neutralen unterphosphorigsauren Salze, $\dot{R}\dot{P}$, 2 Atome Wasser enthalten seien, welche nicht in einer Temperatur daraus entfernt werden könnten, die nicht + 200° übersteige, wo sich dann aber Phosphorwasserstoffgas entwickele und das Salz in ein phosphorsaures verwandelt werde. Die 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff, welche demnach in den, bei hoher Temperatur getrockneten Salzen enthalten sind, befinden sich, seiner Ansicht nach, nicht als Wasser darin, sondern sie müssen Bestandtheile der Säure sein, worin er sich dann ein aus PH^2 zusammengesetztes Radical vorstellt, so dass sie der Formel $PH^2 + 3O$ entspricht. Diese Ansicht hat er schon früher aufgestellt (Jahresb. 1845, S. 41), und die Einwürfe, welche ich (das. S. 42) dagegen gemacht habe, betrachtet er keineswegs als bewiesen, weil das Wasseratom, welches z. B. von phosphorsaurem Natron über + 200° zurückgehalten wird, basisches Wasser ist, welches durch einen Zusatz von 1 Atom Basis ausgetrieben werden kann, was aber bei den unterphosphorigsauren Salzen nicht der Fall sein soll, worüber jedoch keine Versuche mit solchen Basen, welche am gewöhnlichsten basische Salze geben, angeführt worden sind, so dass, wenn auch die Verbindung $\dot{P}$ in Zukunft wasserfrei hervorgebracht werden sollte, sie doch nicht als unterphosphorige Säure anzusehen wäre. So ist der Gang seines Beweises für seine exceptionelle Ansicht

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 49.

Ein jeder, welcher die chemischen Verbindungs-Verhältnisse in ihrem Zusammenhange unter einander zu überlegen gewohnt ist, sieht leicht ein, welchen Werth die neue Theorie besitzt.

Wir haben schon früher eine ausführliche Untersuchung über die unterphosphorigsauren Salze von Rose[1]) erhalten (Jahresb. 1830, S. 138).

Wurtz bereitet sie auf die Weise, dass er Schwefelbarium in Wasser mit Phosphor kocht, bis das erstere zersetzt worden ist. Sollte ein wenig davon übrig bleiben, so kann man es leicht mit kohlensaurem Bleioxyd wegnehmen. Bleibt aber mehr übrig, so wird es durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, und ein Ueberschuss von dieser Säure wird dann durch kohlensauren Baryt entfernt. Die Barytsalzlösung wird darauf mit dem schwefelsauren Salze von der Base vermischt, mit welcher die unterphosphorige Säure verbunden werden soll, bis die Baryterde genau ausgefällt worden ist.

Das *Kalisalz* $\dot{K}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst nach dem Einkochen und Wiederauflösen bis zur Sättigung in siedendem Alkohol in sechsseitigen Tafeln an. Das Salz ist zerfliesslich, leicht löslich in schwachem Alkohol, wenig löslich in wasserfreiem Alkohol und unlöslich in Aether. Es gibt bei + 100° kein Wasser ab, und entwickelt in noch grösserer Hitze selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $\dot{A}m\dot{P}\dot{H}^2$, wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende Salz erhalten, und krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Blättern, ist weniger zerfliesslich wie das Kalisalz, verliert bei + 100° kein Wasser, und schmilzt ohne

1) Poggend. Ann. XII, 97 und 288.

Wasserverlust bei + 200° zu einem klaren Liquidum, welches krystallinisch erstarrt. Bei + 240° wird es zersetzt, gibt wenig Wasser, aber anstatt dessen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wie die übrigen Salze. Rose, welcher das Salz in einer Retorte abdunstete, fand, dass das Ammoniak wegging, und die Säure in der Retorte zurückblieb, was wohl aus dem Wasser-Ueberschuss leicht erklärlich ist.

Das *Strontiansalz*, $\dot{Sr}\dot{P}\dot{H}^2$, wird wie das Barytsalz bereitet, und schiesst in Warzen an, welche sich nicht in der Luft verändern.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{Mg}\dot{P}H^2 + 6\dot{H}$, krystallisirt, übereinstimmend mit Rose's Angaben, in regelmässigen Octaëdern. Es verliert bei + 100° fünf Atome oder 34,08 Procent Wasser, bei + 180° noch 1 Atom, aber die beiden letzten Atome können nicht ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Zn}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst nach dem ungleichen Wassergehalt in 2 Formen an, wovon die eine, welche bei einer freiwilligen Verdunstung krystallisirt, octaëdrisch und so fatiscirend ist, dass der Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, welcher aber, ausser den beiden in der Formel aufgenommenen, noch 6 Atome auszumachen scheint. Die zweite durch Abkühlung entstandene Form bildet kleine Rhomboëder, die sich nicht in der Luft verändern, welche aber bei + 100° ein Atom oder 10,7 Procent Wasser verlieren.

Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{Fe}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst in grünen Octaëdern an, welche im luftleeren Raume zu einem weissen Pulver fatisciren. Im feuchten Zustande absorbirt es begierig Sauerstoff. Es enthält, gleichwie

die beiden damit isomorphen Salze 6 Atome Wasser, welche bei + 100° daraus entfernt werden können.

Das *Kobaltoxydsalz*, $\dot{Co}\dot{P}\dot{H}^2$, krystallisirt ebenfalls in Octaëdern und mit demselben Wassergehalt oder 8 Atomen, aber es hat eine rothe Farbe. Bei + 100° gehen daraus 6 Atome Wasser weg.

Das *Nickeloxydsalz*, $\dot{Ni}\dot{P}\dot{H}^2$, bildet grüne Octaëder, welche ebenfalls 6 Atome Wasser enthalten, die bei + 100° daraus weggehen.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{Cu}\dot{P}\dot{H}^2$, ist leicht zerstörbar. Bei + 60° wird die Lösung trübe, indem sie die apokryphe Verbindung von Kupfer mit Wasserstoff (Jahresb. 1846, S. 181) absetzt. Im luftleeren Raume kann man jedoch kleine blaue Krystalle davon bekommen, die sich bei + 65° mit heftigem Sprützen zersetzen. Ausser den 2 Atomen enthalten sie kein Wasser.

Das *Chromoxydsalz*, $\ddot{Cr}\dot{P}^2\dot{H}^4$, bildet eine grüne, amorphe, gesprungene Masse, welche freies Wasser enthält, was entfernt werden kann. Durch Erhitzen bis zu + 200° wird es in Wasser und auch in verdünnten Säuren unauflöslich.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen hat Wurtz verschiedene phosphorigsaure Salze beschrieben, um damit zu beweisen, dass die phosphorige Säure eine Säure von einem zusammengesetzten Radical = PH sei, verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff zu PH + 4O. Darüber gilt alles, was gegen die unterphosphorige Säure als PH^2O^3 angeführt worden ist. H. Rose [1]) hat gegen Wurtz's Ansicht von der Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze ange- Phosphorigsaure Salze.

1) Poggend. Ann. LXVII, 286.

Zweifach-phosphorigsaure Kalkerde, $\dot{C}a\,\ddot{P}\dot{H}^2$, bildet sich, wenn man die Säure in der Kälte mit kohlensaurem Kalk sättigt, so lange noch ein Brausen stattfindet, die Flüssigkeit dann filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet, wobei es eine Kruste von unregelmässigen Nadeln bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Alkohol ein neutrales Salz, während ein saureres aufgelöst bleibt, welches aber nicht untersucht wurde. Dieses Salz verliert ebenfalls bei + 100° das eine Wasseratom.

Phosphorigsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u^2\ddot{P}\dot{H} + 4\dot{H}$, fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, hellblau und flockig nieder. Es bildet krystallinische Körner, wenn man phosphorige Säure in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd tropft.

Phosphorigsaures Bleioxyd fällt basisch nieder, wenn man phosphorigsaures Ammoniumoxyd zu einer Lösung von basischem essigsaurem Bleioxyd setzt. Der Wassergehalt in dem basischen Salze wurde nicht untersucht, was characteristisch genug ist in einer Untersuchung, deren Zweck ist zu beweisen, dass 1 Atom Wasser in den neutralen Salzen als Wasserstoff und Sauerstoff in die Säure eintritt, und dass es nicht durch eine Basis ersetzt werden kann.

Phosphorsaure Salze.

Rammelsberg [1]) hat die Niederschläge untersucht, welche phosphorsaures Natron mit einigen Salzen von anderen Basen hervorbringt. Bekanntlich geben Kalksalze, wenn man sie in eine Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, einen Niederschlag, welcher ein basisches Salz enthält, während dagegen wenn man das phosphorsaure Natron in Chlorcalcium tropft, der Niederschlag neutral ist.

1) Poggend. Ann. LXVIII, 383.

Dies geschieht nicht mit ***Barytsalzen***, so dass, in welcher Ordnung und in welchem Verhältnisse man die Salze auch vermischt, kalt oder warm, der Niederschlag neutrales Barytsalz ist $= \dot{\mathrm{Ba}}^2 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Setzt man dagegen vor der Fällung kaustisches Ammoniak hinzu, so ist er $\dot{\mathrm{Ba}}^3 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Die ***Manganoxydulsalze*** geben in beiden Fällen $\dot{\mathrm{Mn}}^3 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 4\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Die ***Nickelsalze*** geben gleichfalls $\mathrm{Ni}^3 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 7\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Die ***Kupferoxydsalze*** bilden dagegen ungleiche Fällungen. Tropft man phosphorsaures Natron in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, bis ein Theil des Kupferoxyds ausgefällt worden ist, so ist der Niederschlag $\dot{\mathrm{Cu}}^3 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 3\dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist dann sehr sauer und gibt, wenn man noch einen Theil von dem Kupferoxyd durch phosphorsaures Natron ausfällt, eine Verbindung, welche $\dot{\mathrm{Cu}}^2 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 2\dot{\mathrm{Cu}}^3 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 7\dot{\overline{\mathrm{H}}}$ ist, also eben so zusammengesetzt, wie das Kalksalz, welches sich aus phosphorsaurem Natron durch Eintropfen von Chlorcalcium niederschlägt.

Wird der ganze Kupfergehalt aus der von dem vorhergehenden Niederschlage abfiltririen Flüssigkeit genau durch phosphorsaures Salz ausgefällt, so besteht der Niederschlag aus $\dot{\mathrm{Cu}} \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 2\dot{\mathrm{Cu}}^2 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + 3\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Alle diese Kupfersalze lösen sich in Essigsäure auf und werden auf nassem Wege durch Kali zersetzt, jedoch niemals so, dass die ganze Quantität der Phosphorsäure ausgezogen wird.

Schwefelsaures Chromoxyd gibt, wenn man es in eine Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, einen grünen, flockigen Niederschlag, welcher leicht

mit durchs Filtrum geht, und welcher aus $\bar{\dddot{Cr}}\bar{\ddot{P}} + 6\dot{H}$ besteht.

Tropft man das Natronsalz in eine Lösung von Chromalaun, so dass aus diesem nur ein Theil niedergeschlagen wird, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, welcher bald krystallinisch körnig wird und eine violette Farbe hat. Er ist $\bar{\dddot{Cr}}\bar{\ddot{P}} + 12\dot{H}$.

Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron ausgefällt, so bildet sich ein ähnlich beschaffener Niederschlag, welcher nicht grobkörnig wird und eine hellere Farbe hat.

Domente [1]) hat gefunden, dass phosphorsaures Natron aus Zink- und Kobaltsalzen die basische Verbindung niederschlägt. Sind die Salze von beiden Salzen gemengt, so fallen sie gemeinschaftlich nieder. Ist der Kobaltgehalt überwiegend, so wird der Niederschlag schön blau, aber beim Austreiben des Wassers roth. Waltet ein Ueberschuss von dem Zink vor, so ist der Niederschlag roth und bleibt auch beim Erhitzen roth. Zwischen diesen beiden kann man je nach dem relativen Verhältnisse beider Metallsalze ungleich gefärbte Niederschläge erhalten.

Metaphosphorsaure Salze.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 131, einer von Gregory angegebenen Methode, aus Knochen reine Phosphorsäure zu bereiten, und eines Talkerdesalzes (S. 230), welches dabei erhalten wird. Ich bemerkte dabei, dass diese Methode keine Sicherheit gewähre, die Säure frei von dem Natron zu erhalten, welches in den gebrannten Knochen enthalten ist, theils als kohlensaures Natron und theils als Kochsalz.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 259.

Maddrell [1]) hat diese Methode geprüft und sie anwendbar gefunden; aber er fand in dem Talkerdesalze, welches unaufgelöst zurückbleibt, wenn man die erhitzte Säure in Wasser wieder auflöst, einen Gehalt an Natron, so dass es nach seiner Analyse aus $3\dot{M}g\ddot{\bar{P}} + \dot{N}a\ddot{\bar{P}}$ besteht. Die aufgelöste Säure enthielt noch Spuren von diesen Basen.

Im Uebrigen fand er, dass wenn man eine geringe Portion eines anderen Salzes von einer beliebigen Erde oder Metalloxyd mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Phosphorsäure auflöst, und die Lösung eine längere Weile bis zu + 315° oder etwas darüber erhitzt hält, das metaphosphorsaure Salz der zugesetzten Base beim Wiederauflösen der Phosphorsäure in Wasser aufgelöst zurückbleibt, welches ebenfalls nicht in anderen Säuren löslich ist.

Jamieson [2]) führt an, dass er auf Liebig's Veranlassung metaphosphorsaures Natron auf folgende Weise bereitet habe: Phosphorsaures Natron wird genau mit Salmiak vermischt, das Gemisch bis zum Glühen erhitzt, der erkaltete Rückstand mit Alkohol ausgekocht, um Kochsalz auszuziehen, und das ungelöste Salz geschmolzen. Es war dann ein schönes klares Glas, *welches in der Luft zerfloss*. So etwas pflegen Jamieson's Landsleute *a blunder* zu nennen. Es wahr gewöhnliches saures phosphorsaures Natron, denn metaphosphorsaures Natron ist sowohl in Wasser als auch in Säuren unauflöslich, bis es sich wieder in das gewöhnliche verwandelt hat. Salmiak und phosphorsaures Natron bilden das gewöhnliche Doppelsalz von phosphorsaurem

---

1) Chem. Gaz. Nr. 101, p. 26.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 350.

Ammoniumoxyd-Natron, und wird dieses geglüht, so bleibt, wie Jedermann weiss, saures phosphorsaures Natron zurück, wofern nicht die Hitze so strenge und anhaltend gewesen war, dass es wasserfrei wurde.

Chromsaure Doppelsalze. Schweitzer hat einige chromsaure Doppelsalze beschrieben, die durch Sättigen von zweifach-chromsaurem Kali mit anderen Basen erhalten wurden.

Das ***Doppelsalz mit Kalkerde*** wurde dadurch hervorgebracht, dass er eine Lösung von dem Salze genau mit Kalkmilch sättigte, die Flüssigkeit filtrirte, der Sicherheit wegen Kohlensäuregas hineinleitete, um im Ueberschuss aufgelöste Kalkerde zu sättigen und auszufällen, und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überliess, wobei das Salz in kleinen, glänzend gelben, nadelförmigen Krystallen anschoss, welche aus $\dot{K}\ddot{C}r + \dot{C}a\ddot{C}r + \dot{H}$ bestanden, sich leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol auflösten. Das wasserfreie Salz ist rothgelb und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden, worauf es krystallinisch erstarrt. Wird die Lösung desselben in höherer Temperatur verdunstet, so zersetzt es sich darin theilweise, und man erhält Gemenge von dem Doppelsalze mit chromsauren Kalk in mehreren Verhältnissen, wovon vielleicht einige noch andere Doppelsalze sind. Eins von diesen war $\dot{K}\ddot{C}r + 4\dot{C}a\ddot{C}r + 2\dot{H}$.

Das ***Doppelsalz mit Talkerde*** wurde durch Sättigen des sauren Kalisalzes in der Wärme mit Magnesia alba und nachheriges Verdunsten erhalten. Es schiesst in gelben Krystallen an, welche denen des Gypses sehr ähnlich aussehen. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{C}r + \dot{M}g\ddot{C}r + 2\dot{H}$, löst sich bei $+ 20^{0}$ in 28,2 und bei $+ 60^{0}$ in 34 Th. Wasser auf. Beim Glühen gibt es Sauerstoff und lässt eine braune Masse zurück

woraus Wasser $\dot{K}\dddot{C}r$ und chromsaure Talkerde auflöst. Das mit Schwefelsäure ausgezogene Pulver bestand nach seiner Analyse aus $\dot{M}g\dddot{\overline{C}}r$, aber er hat wahrscheinlich 1 Atom Sauerstoff übersehen, und es war $\dot{M}g\ddot{C}r^2$, aber vor der Einwirkung der Schwefelsäure $\dot{M}g\ddot{C}r$.

Wurde die Lösung des zweifach-chromsauren Kali's mit arseniger Säure versetzt, so fiel eine grüne gelatinöse Verbindung nieder, welche nach dem Auspressen und gehörigem Auswaschen aus $2\dot{K}^2\overline{\ddot{A}}s + \ddot{\overline{C}}r^3\overline{\ddot{A}}s + 10\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Schweitzer stellt sich, unerklärlich genug vor, dass es aus 3 Atomen sauren arseniksauren Kali und 1 At. $\dot{K}\ddot{\overline{C}}r^3$ bestehe.

Wird Stickoxydgas in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali geleitet, so oxydirt es sich auf Kosten der Chromsäure zu Salpetersäure, während braunes Chromoxyd, $\ddot{C}r$, niederfällt.

Wolframsaure Salze.

Margueritte [1]) hat gefunden, dass die Wolframsäure, ähnlich wie die Borsäure, die Eigenschaft besitzt, sich mit Basen zu sauren Salzen zu vereinigen, welche mit 2, 3, 4, 5 und 6 Atomen Säure erhalten werden können. Die Basen, welche lösliche Salze mit der Wolframsäure bilden, werden nach ihrer Sättigung mit wasserhaltiger Wolframsäure im Ueberschuss gekocht, so lange sich noch etwas von dieser auflöst. Beim Erkalten der gesättigten Lösung fällt dann ein wenig wasserhaltige Säure nieder (oder vielleicht wahrscheinlicher ein Salz mit einem bedeutend grösseren Ueberschuss an Säure), und beim Einkochen scheidet sich noch ein wenig mehr davon ab.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 475.

Diese Salze von alkalischen Basen reagiren stark sauer, und sind leichter löslich als das neutrale Salz. Die mit einem grösseren Ueberschuss an Wolframsäure scheiden diese nicht ab, wenn man eine stärkere Säure hinzusetzt, wiewohl dies mit den neutralen stattfindet. Aber er fand, dass kohlensaures Alkali wasserhaltige Wolframsäure abscheidet, welche Angabe jedoch einer genaueren Aufklärung bedarf. Sie sind alle Verbindungen von dem neutralen Salze mit wasserhaltiger Wolframsäure. Ausserdem enthalten sie häufig Krystallwasser, was sie beim gelinden Erwärmen abgeben. Aber das basische Wasser in der Säure erhält sich noch bei + 220°. Wenn in einer noch höheren Temperatur das basische Wasser weggeht, so wird das Salz gelb und in Wasser unauflöslich. Dabei wird nicht angeführt, ob das Salz ganz unaufgelöst bleibt, oder ob neutrales oder ein weniger saures Salz von der wasserfreien Säure aufgelöst wird. Die sauren Salze von schweren löslichen Basen erhält man durch doppelte Zersetzung aus den sauren mit alkalischer Basis. Durch Sättigen des Ueberschusses der Säure mit einer anderen Basis werden Doppelsalze erhalten.

Margueritte hat es am zweckmässigsten gefunden, diese Salze auf die Weise zu analysiren, dass er sie mit Schwefelsäure übergoss und verdunstete, bis ein Bisulfat von der Base übrig blieb, welches beim Auflösen in Wasser wasserfreie Wolframsäure zurückliess, die mit einer Lösung von Salmiak gewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Reaction mit Chlorbarium mehr gab. Die Säure wurde dann zum Verflüchtigen des Salmiaks erhitzt, darauf mit Salpetersäure durchfeuchtet und geglüht. Die saure Auflösung und das Waschwasser zeigten keine Spur

von aufgelöstem Wolfram, wenn eine Zinkplatte hineingestellt wurde, welche sonst durch ein Blauwerden der Flüssigkeit die geringste Spur von aufgelöstem Wolfram verräth.

Er hat, wie er angibt, ein Kalisalz mit 5 At. $\dddot{W}$ in prismatischen Krystallen untersucht, welche 8 Atome Wasser enthielten.

Natron gibt mit 2 Atomen Säure und 4½ Atom (?) Wasser ein Salz in blättrigen Krystallen, und mit 4 Atomen Säure und 3 Atomen Wasser ein in Tafeln krystallisirendes Salz.

Ammoniumoxyd gibt mit 3 Atomen Säure und 5 Atomen Wasser ein in Octaëdern anschiessendes Salz, welches bei + 100° schmilzt; mit 6 Atomen Säure und 6 Atomen Wasser ein in Blättern krystallisirendes Salz, und endlich ein Doppelsalz von Kali und Ammoniumoxyd, eine jede Base mit 2 Atomen Säure und mit 3 Atomen (oder zusammen mit 6 Atomen) Wasser verbunden.

Osman-Osmiumsaure Salze.

Ich habe schon angeführt, dass Fritzsche und Struve [1]) eine neue gepaarte Osmiumsäure hervorgebracht haben, deren Paarling Stickstoff-Osmium ist $= \dddot{Os} + Os\text{N}$. Diese Säure wird gebildet, wenn man ein osmiumsaures Salz mit Basis im Ueberschuss mit kaustischem Ammoniak vermischt, welches von der Osmiumsäure durch Oxydation des Wasserstoffs zerstört wird, so dass davon nur Stickstoff übrig bleibt, mit dem sich das Osmium vereinigt. Die Säure enthält jedoch 1 Atom Sauerstoff mehr als erforderlich ist, um aus 2 Atomen Osmiumsäure 1 Atom $\dddot{Os} +$ $Os\text{N}$ hervorzubringen. Wozu dieses Sauerstoffatom

1) Vorgetragen am 27. Nov. 1847 in der Petersburg. Academie der Wissenschaften.

verwandt wird, ist nicht untersucht worden. Entweder existirt eine Säure, welche aus 2 At. Osmium und 7 At. besteht Sauerstoff, oder es entwickelt sich ein wenig Stickgas, von dem sich jedoch keine Spur zeigte. Dieser Punkt ist also noch zu untersuchen übrig geblieben. Inzwischen scheinen die Analysen der Salze mit Zuverlässigkeit auszuweisen, dass die Säure keinen Wasserstoff enthält und dass die Stickstoffverbindung = $Os\bar{N}$ ist.

Diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen und durch den Schlag mit Knall, ausgenommen das Quecksilberoxydulsalz, welches sich mit Entwickelung von etwas Osmiumsäure sublimiren lässt. Diese Salze krystallisiren und werden von Wasser mehr oder weniger leicht aufgelöst. Man kann aus der Lösung des Barytsalzes durch Schwefelsäure und durch Behandlung des Silbersalzes mit Salzsäure und Wasser die Säure mit gelber Farbe in Wasser aufgelöst erhalten. Aber sie erhält sich nicht lange Zeit und kann nicht concentrirt werden, indem sich dabei ein Gas entwickelt und ein brauner Niederschlag bildet. Die Säure treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen mit Brausen aus. Zink löst sich darin mit schwacher Gasentwickelung auf, wobei aber die Säure bald anfängt sich zu zersetzen und einen braunen Körper abzuscheiden.

Diese Salze entwickeln beim Glühen mit festem Kalihydrat und Zuckerkohle kein Ammoniak, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil der Osmiumstickstoff schon zerstört ist, wann die Temperatur so hoch steigt, dass die Kohle das Wasser des Hydrats zersetzen kann. Der Stickstoffgehalt wurde daher in Gasform bestimmt.

Das ***Kalisalz***, $\dot{K}\ddot{\ddot{O}}s + Os\bar{N}$, wird erhalten, wenn

man Osmiumsäure zu einer mit Ammoniak vermischten Lösung von Kalihydrat setzt, oder wenn man zuerst eine warme Lösung von osmiumsaurem Kali mit einem Ueberschuss an Base bereitet und diese dann mit Ammoniak vermischt. Ist die Lösung hinreichend stark, so schlägt sich das Salz beim Erkalzen in citronengelben Körnern nieder. Ist sie hierbei aber zu sehr verdünnt, so wird daraus das Salz beim Verdunsten in gelinder Wärme erhalten. Löst man die Körner in kaltem Wasser bis zur Sättigung auf, so gibt diese Lösung beim freiwilligen Verdunsten linienlange Krystalle von spitzen Quadratoctaëdern, die aber gewöhnlich in Folge einer Verwandlung einen Stich ins Braune haben. Sie enthalten kein Krystallwasser. Das Salz verträgt + 180° ohne sich zu zersetzen, aber darüber hinaus fängt es an dunkler zu werden und sich dann mit Explosion zu zersetzen, welche jedoch nicht sehr stark ist.

Es löst sich nicht sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol, aber ohne zersetzt zu werden. In Aether ist es unauflöslich. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kali	16,126	1	16,137
Osmium	67,900	2	68,105
Stickstoff	4,820	2	4,797
Sauerstoff	11,154	4	10,961

Das *Natronsalz* kann wie das Kalisalz bereitet werden, aber am besten aus dem Silberoxydsalze, wenn man dieses mit Kochsalz und Wasser zusammenreibt, bis das Silbersalz weiss geworden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Exsiccator verdunstet. Die Lösung wird dann zuerst syrupdick und darauf erstarrt sie zu grossen Prismen welche Krystallwasser enthalten, worin sie beim gelinden Erhitzen schmel-

zen, darauf geht das Wasser weg, ohne dass sich das Salz zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser, und um Vieles leichter löslich in Alkohol, wie das Kalisalz.

Das *Ammoniumoxydsalz* zersetzt sich zu rasch, wenn man versucht, es aus Osmiumsäure und Ammoniak darzustellen. Man erhält es am besten aus Salmiak und dem Silbersalze, wenn man sie mit Wasser zusammenreibt, die Flüssigkeit abfiltrirt und im Exsiccator verdunstet, wodurch grosse, wasserfreie und mit dem Kalisalze isomorphe Krystalle erhalten werden, welche bei + 125° verpuffen. Das Salz ist leicht löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Aus der Lösung in dem letztern wird es nicht durch Aether niedergeschlagen. Die Lösung in Alkohol kann gekocht werden, ohne dass sich das Salz darin zersetzt.

Das *Barytsalz* wird am besten aus dem Silbersalze mit Chlorbarium erhalten. Es krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, welche mehrere Linien lang sind, ungefähr bei + 150° verpuffen und sich leicht in Wasser auflösen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Baryterde	23,88	4	23,789
Osmium	61,07	2	61,890
Stickstoff	4,269	2	4,360
Sauerstoff	10,836	4	9,961

Das *Zinkoxydsalz* ist sehr leicht löslich, aber es hat nicht in fester Form erhalten werden können. Es vereinigt sich mit 2 Aequivalenten Ammoniak zu einem schwer löslichen Salze, welches niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak mit Osmiumsäure vermischt. Es scheidet sich dann bald darauf in Gestalt eines hellgelben Pulvers ab, welches mit Ammoniak gewaschen und in der Luft trocken gelassen wird. Es löst sich nicht

in Wasser, aber es wird dadurch zersetzt, besonders im Sieden, wobei das eine Ammoniak-Aequivalent und Zinkoxyd abgeschieden werden, und die Flüssigkeit erhält dann osman-osmiumsaures Ammoniumoxyd. Es verpufft bei + 150°.

Das *Bleioxydsalz* schlägt sich nicht nieder, wenn man eine gesättigte Lösung von dem Kalisalze mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Aber nach einiger Zeit bilden sich in dem Gemische Krystalle, die sich leicht verändern. Aus einer Lösung des Natron- oder Ammoniumoxydsalzes in Alkohol fällt eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd ein gelbes krystallinisches Pulver, welches beim Waschen braun wird und sich an der Oberfläche verändert. Es scheint aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 At. Säure zu bestehen.

Das Kalisalz wird durch Bleizucker schmutzig gelb und amorph gefällt. Der Niederschlag zeigt bald nachher freie Osmiumsäure und färbt sich purpurroth. Säuren lösen das rothe Salz auf und Ammoniak scheint es unverändert wieder zu fällen.

Die Lösung des Natron- oder Ammoniumoxydsalzes gibt mit einer Lösung von Chlorblei einen gelben krystallinischen Niederschlag $= Pb\,Cl + \dot{P}b\,\dddot{O}s + Os\,N$.

Das *Quecksilberoxydulsalz* schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, gelb und krystallinisch nieder. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und es wird durch Chlorüre gleichwie das Silbersalz zersetzt. Es verpufft nicht, sondern es sublimirt sich ruhig, auch beim raschen Erhitzen, aber mit Entwickelung eines starken Geruchs nach Osmiumsäure.

Das *Quecksilberoxydsalz* wird erhalten, wenn man das Silbersalz mit Quecksilberchlorid und Wasser zusammenreibt, wobei es sich auflöst und bald darauf wieder aus der filtrirten Lösung in prismati-

schen Krystallen absetzt. Aber sowohl die Lösung als auch die Krystalle fangen bald an sich zu schwärzen.

Wird eine Lösung von dem Kalisalze mit einer Lösung von Quecksilberchlorid vermischt und Ammoniak hinzugefügt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher eine Verbindung von dem Quecksilberoxydsalze mit Ammoniak zu sein scheint. Aber auch diese fängt bald an sich zu schwärzen und zerstört zu werden.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man ein Silberoxydsalz in Ammoniak auflöst, Osmiumsäure darin auflöst und den Ueberschuss von Ammoniak mit Salpetersäure im geringen Ueberschuss sättigt, oder wenn man das Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Es bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, lässt sich im luftleeren Raume über Schwefelsäure im Dunklen trocknen. Im Lichte schwärzt es sich und selbst in einem dunklen Zimmer färbt es sich mit der Zeit dunkel, den Geruch nach Osmiumsäure ausstossend. Es explodirt heftig bei + 80°, so wie auch durch einen Schlag. Dasselbe geschieht auch, wenn man Schwefelwasserstoff über das trockne Salz leitet. Es löst sich wenig in Wasser und in kalter Salpetersäure, aber dagegen leichter in Ammoniak, und aus dieser Lösung wird es bei freiwilliger Verdunstung mit Ammoniak verbunden erhalten. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt, die Säure wird dabei zuerst braun und darauf farblos, Osmiumsäure ausstossend.

Zersetzung der Cyanüre bei der trocknen Destillation.

Rammelsberg [1]) hat eine Uebersicht des Verhaltens der Cyanverbindungen bei der trocknen Destillation mitgetheilt. Er fand, dass Kaliumeisencyanür Cyankalium und FeC^2 zurücklässt.

---

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 151.

Aber *Berlinerblau*, welches er aus Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanür bereitete, lässt nicht, wie ich aus meinen Versuchen geschlossen hatte, $Fe^2 C^3$ zurück, sondern der Rückstand enthält 14 Proc. Kohle und eben so viel Stickstoff, und besteht aus Kohleneisen und Paracyaneisen. Man kann dabei fragen, ob das Cyankalium mit in Betracht gezogen worden ist, welches in einem auf diese Weise bereiteten Berlinerblau enthalten ist, und welches nach dem Glühen in der Retorte unverändert zurückbleibt?

Wasserstoffeisencyanür lässt ein Gemenge von Kohleneisen und dem Paracyanür von Eisen zurück.

Calciumeisencyanür gibt Kohleneisen und Cyancalcium.

Die *Doppelcyanüre* von *Blei*, *Zink* und *Kupfer* mit *Eisen* lassen sämmtlich Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür zurück.

Cyanzink verändert sich erst in starker Hitze, wobei sich ein kleiner Theil davon sublimirt. Der Rückstand ist Zn + pCy, und gibt mit Säuren keine Cyanwasserstoffsäure.

Cyannickel und *Cyankobalt* werden unter lebhaftem Feuer-Phänomen zersetzt, wobei sich $\frac{1}{6}$ von dem Stickstoff gasförmig entwickeln; der Rückstand ist ein Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür.

Kupfercyanür lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, aber in starker Hitze verwandelt es sich in ein Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür.

Silbercyanür lässt, wie H. Thaulow angegeben hat, Ag^2pCy zurück. Er glaubt dass die von Thaulow angegebene Modification von Cyan, welche dabei gasförmig gebildet werden sollte, nicht richtig beobachtet sei.

Salze mit alkalischer Basis. Jodkalium.

Eine von den Methoden zur Bereitung von Jod-

kalium, welche sehr gerühmt worden ist, besteh darin, dass man Zink in einem Gemenge von Jo und Wasser auflöst, und dann das Zinkoxyd im Sieden durch kohlensaures Kali niederschlägt. Edler[1] hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Masse wenn man die Operation im Grossen ausführt, leich erwärmt, zuweilen bis zum Sieden, wenn man sie nicht abkühlt, und dass sich beim Erwärmen Wasserstoffgas entwickelt, dadurch, dass neutrales Jodzink auf Zink einwirkt, wodurch basisches Jodzink gebildet wird, welches sich niederschlägt und einen Verlust an Jod veranlasst, was aber vermieden werden kann, wenn man einen Theil von dem kohlensauren Kali, womit die Lösung gefällt werden soll, zuerst mit dem basischen Jodzink kocht und nach dem Abfiltriren zur Fällung einer neuen Lösung anwendet.

Ameisensaures Kali und Natron. Bineau[2]) hat gefunden, dass wenn man neutrales ameisensaures Kali in warmer concentr. Ameisensäure bis zur Sättigung auflöst, aus der Lösung beim Erkalten *zweifach-ameisensaures Kali* in Nadeln anschiesst. Das Salz hat keinen Geruch, schmeckt schar sauer, zerfliesst rasch in der Luft, ist leicht löslich in Wasser, Ameisensäure und Alkohol.

Wird die Lösung davon in Wasser verdunstet, so erhält man daraus meistens nur neutrales Salz wieder, so dass es eine gewisse Quantität freier Säure in der Mutterlauge zu erfordern scheint, um gebilde werden zu können.

Zweifach-ameisensaures Natron wird auf ähnliche Weise erhalten, aber in sehr unregelmässigen Krystallen, welche noch zerfliesslicher sind, wie di

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 18.
2) L'Institut, Nr. 665, p. 326.

von dem Kalisalze. Auch dieses Salz wird nicht aus seiner verdunsteten Lösung wieder erhalten.

Dithionigsaures Natron.

Anthon [1]) gibt folgende einfache Bereitungsmethode des dithionigsauren Natrons an: Man bereitet Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohle im Ueberschuss bei einer so schwachen Hitze, dass die Masse nicht schmilzt. Nach dem Erkalten wird diese kohlehaltige pulverförmige Masse in ein cylindrisches, etwas hohes Gefäss gebracht und durch ein geeignetes Rohr schwefligsaures Gas bis auf den Boden derselben hineingeleitet, welches sogleich mit Entwickelung von Wärme absorbirt wird. Man setzt das Einleiten fort, bis das schwefligsaure Gas unabsorbirt durchgeht. Man löst sie nun in warmem Wasser auf, filtrirt und stellt die Lösung zur Krystallisation hin.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.

Millon [2]) gibt an, dass salpetrigsaures Ammoniumoxyd, welches in der Lösung eine sehr geringe Quantität freien Ammoniaks enthält, bei + 100° erhalten werden kann, ohne dass es Stickgas entwickelt, dass aber, wenn es eine Spur freier Säure enthält, die Zersetzung mit einer tumultuarischen Geschwindigkeit vor sich geht. Auf diese Erfahrung hat er folgende Bereitungsmethode dieses Salzes im krystallisirten Zustande gegründet: Er erhitzt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte und leitet die Dämpfe davon in kaustisches Ammoniak, welches von Aussen abgekühlt erhalten wird. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird dann in einem Exsiccator über ungelöschten Kalk zur Krystallisation verdunstet, wobei das freie Ammoniak gasförmig in dem Exsiccator bleibt, und die sonst eintretende Zersetzung des Salzes verhindert.

1) Buchn. Repert. XLII, 20.
2) Revue industr. et scient. XXIV, 399.

Salze von rein Erden. Fluorcalcium.

Wilson [1]) hat auf die Löslichkeit von Fluorcalcium in Wasser aufmerksam gemacht. Fein geriebener Flussspath löst sich, wenn man ihn mit Wasser kocht, bis zu einer bemerkbaren Quantität darin auf, welche er aber nicht bestimmt hat. In kaltem Wasser wird es viel langsamer aufgelöst. Diese Löslichkeit ist so beschaffen, dass Fluorcalcium durchaus nicht bei Analysen zur Bestimmung des Fluors angewandt werden kann, weil davon beim Waschen viel verloren geht. Fluorbarium würde demnach zu diesem Endzweck viel geeigneter sein, weil es so viel schwerlöslicher ist, dass die Lösung von Fluorcalcium in reinem Wasser durch Chlorbarium gefällt wird.

Aus dieser Löslichkeit erklärt sich leicht das Vorhandensein von Fluorcalcium in den Knochen von ausgestorbenen Thierarten und in dem Wasser der Quellen und Brunnen. Wilson fand Fluorcalcium in einem Brunnenwasser zu Edinburg und in der Mutterlauge von der Salzgewinnung aus Seewasser, worin es also ebenfalls aufgelöst enthalten ist. Er hat ausserdem meine schon im Jahr 1806 gemachte, so oft bestrittene Bemerkung bestätigt, dass Fluorcalcium im Harn von Menschen enthalten ist.

Schwefelsaure Kalkerde.

Anthon [2]) hat die Löslichkeit von schwefelsaurer Kalkerde in reinem Wasser und in einer gesättigten Lösung von Kochsalz verglichen, und hat gefunden, dass 1 Th. schwefelsaure Kalkerde (ohne Einrechnung des Krystallwassers) 438 Th. reines Wasser zur Lösung bedarf aber dagegen von einer gesättigten Kochsalzlösung worin natürlicherweise ein Austausch der Bestandtheile bis zu einem gewissen Grade stattfindet, nur 122 Theile

1) Chem. Gaz. Nr. 185, p. 83.
2) Buchn. Repert. Z. R. XLI, 365.

Anthon [1]) leitete gleichzeitig trocknes Stickoxydgas und schwefligsaures Gas in eine ungefähr bis zu — 4° abgekühlte Flasche, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war. Dann legte er ein Stück trocknes Kalkhydrat hinein und setzte das Einleiten der Gase bei demselben Temperaturgrade ¾ Stunden lang fort, worauf die Flasche gut verschlossen und 24 Stunden lang in derselben Temperatur stehen gelassen wurde. Als dann die Flasche geöffnet wurde und Luft hinzukam, wurde das Gas gelb und es zeigte sich dadurch ein Ueberschuss an Stickoxyd.

Stickoxyd-schwefligsaure Kalkerde.

Das eingelegte Kalkhydrat war körnig und farblos, und sein Geschmack war nicht alkalisch aber eigenthümlich. Wasser löste einen guten Theil davon auf, mit Zurücklassung von schwefligsaurer Kalkerde. Das Aufgelöste enthielt nach den damit angestellten Reactionsprüfungen: Kalk, schweflige Säure und Stickoxyd, und es war also das früher noch nicht dargestellte Salz *Stickoxyd-schwefligsaure Kalkerde*. Es scheinen keine Versuche angestellt worden zu sein, dasselbe in Krystallform zu erhalten.

L. Svanberg [2]) und Kolmodin haben zwei Erdsalze von der Mesoxalsäure untersucht, nämlich:

Mesoxalsaure Kalkerde und Baryterde.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC^3O^4$, welches in blättrigen Krystallen anschiesst und bei + 90° wasserfrei wird. Das Salz wurde durch Verbrennen analysirt, wobei es sich vollkommen bestätigte, dass die Säure keinen Wasserstoff enthält. Es fängt bei + 100° an zersetzt zu werden, aber die Zersetzung wird dabei nicht vollendet.

1) Buchn. Repert. 2 R. XLI, 19.
2) Öfversigt af. K. Vet. Ak. Förhandlingar. IV, 113.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC^3O^4 + 2\dot{H}$, welches viel leichter löslich ist als das vorhergehende, und welches in dünnen Tafeln anschiesst. Nach dem Trocknen bei + 90° behält es die 2 Atome Wasser, von denen aber das eine bei + 140° weggeht. Darüber fängt es an zerstört zu werden, und es backt dabei zusammen, gleichwie durch ein anfangendes Schmelzen.

Kohlensaure Thonerde.

Bley [1]) hat bei einer Prüfung der Beschaffenheit der Niederschläge, welche in einer Lösung von Alaun oder von schwefelsaurer Thonerde durch kohlensaure Alkalien entstehen, gefunden, dass man eine basische Verbindung von Thonerde mit Kohlensäure und Wasser erhalten kann, welche kein kohlensaures Alkali enthält, aber worin der Kohlensäure-Gehalt weder jedes Mal gleich wird, noch auf einem bestimmten Vereinigungspunkt stehen bleibt. Die Methode, diese kohlensaure Thonerde zu bekommen, besteht darin, dass man eine kalte Lösung von dem Thonerdesalze mit kohlensaurem Alkali vermischt, bis ein schwacher Ueberschuss davon hinzugekommen ist, und den Niederschlag dann auswäscht. In mehreren solchen Fällungen, welche er analysirte, variirte der Thonerdegehalt von 45,4 bis 45,9 Proc. und der Kohlensäuregehalt von 5,27 bis 11,39 Proc., das Uebrige war Wasser. Diese Angabe verdient eine genauere Untersuchung, besonders da wir gewöhnlich, vielleicht unrichtig, geglaubt haben, dass jede Thonerde, welche sich mit Entwickelung von Kohlensäure in Säuren auflöst, kohlensaures Alkali enthalte, womit sie unlösliche Verbindungen eingeht, wie auch Bley fand.

Im Uebrigen hat er sich viele Mühe mit der Untersuchung der Niederschläge gegeben, welche in Lö-

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 1.

sungen von Alaun durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien je nach ungleichen angewandten Quantitäten und Temperaturen entstehen, und er hat gefunden, dass sie ein Gemenge von mehreren sind, welche zu keinem bestimmten Verbindungs-Verhältnisse führten. Dass das auf diese Weise erhaltene Resultat richtig ist, kann schwerlich bezweifelt werden, aber solche Untersuchungen dürfen nicht, wie man als hier geschehen sagen kann, aufs Gerathewohl gemacht werden. Es ist klar, dass wenn man ein Salz vor sich hat, dessen Basis und Säure eine Menge von verschiedenen Verbindungsverhältnissen geben, wie diess der Fall mit der Thonerde und Schwefelsäure ist, wovon ausserdem die unlöslichen Verbindungen mit schwefelsaurem Kali geben können, man seine Untersuchungen so einrichten muss, dass man nur eine jede der möglichen Verbindungen nach der anderen bekommt; bei der geringsten Abweichung von diesem Verfahren, welches nur durch Versuche erforscht werden kann, würde man immer auch die nächste Verbindung hervorbringen und dadurch, wie es hier geschehen ist, Gemenge bekommen.

Phosphorsaure Thonerde.

Wittstein[1]) hat die basische phosphorsaure Thonerde untersucht und hat ihre Zusammensetzung mit Rammelsberg's Angabe übereinstimmend = $\bar{A}l\bar{P} + 8\dot{H}$ gefunden. Nachdem sie 24 Stunden lang mit kaustischem Ammoniak digerirt und darauf geglüht worden war, fand er sie nach der Formel $\bar{A}l^2\bar{P}$ zusammengesetzt. Das Ammoniak hatte keine Thonerde aufgelöst. Wurde sie aber vor dem Glühen mit Wasser ausgewaschen, so löste dieses unaufhörlich Phosphorsäure daraus auf, aber er setzte dieses

1) Buchn. Rep. Z. R. LXIV, 332.

Auswaschen nicht so lange fort, bis die Auflösung der Phosphorsäure nicht mehr stattfand, so dass das basische Salz, welches dabei gebildet wird und keine Phosphorsäure mehr verliert, noch unbekannt ist. Kochen mit Wasser würde vielleicht rascher zum Zweck führen. $\overline{Al}\,\overset{\cdots}{P} + 8\dot{H}$ ist nicht, wie man dieses geglaubt hat, in Essigsäure unlöslich. Eine Unze Essigsäure von 1,045 specif. Gewicht hatte bei einer 3tägigen Digestion $1\frac{3}{8}$ Gran phosphorsaurer Thonerde aufgelöst. Er zeigt, dass bei der von Will und Fresenius angegebenen Methode zur Analyse von Pflanzenaschen die Thonerde ganz verschwindet, und er hat selbst die Asche von mehreren Bäumen und Sträuchen analysirt und dabei gefunden, dass Kali aus dem phosphorsauren Eisenoxyd merkliche Quantitäten von Thonerde auszieht.

Metallsalze. Eisenjodür.

Nachdem Eisenjodür angefangen hat, als inneres Heilmittel in Gebrauch zu kommen, so hat sich die Bereitung und Aufbewahrung desselben solchen Schwierigkeiten unterworfen gezeigt, dass kaum ein Präparat als richtig beschaffen gefunden worden ist. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes schlägt Calloud[1]) vor, dasselbe zu einer jedesmaligen Anwendung frisch zu bereiten, und zwar durch doppelte Zersetzung von 1 Atom schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Atom Jodkalium, welche beide völlig rein sind, das erstere völlig frei von Oxydsalz und das letztere von einem Ueberschuss an Kali. Durch Zusammenreiben von 3 Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls und 4 Th. trocknen Jodkaliums kommt man dem Endzweck hinreichend nahe, und die Einmengung von schwefelsaurem Kali hat durchaus keinen Einfluss.

1) Journ. de Ch. méd. 3 Ser. II, 496.

Ueber die Cyaneisenverbindungen sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden, von denen die unter Liebig's Leitung von Williamson [1]) ausgeführte die wichtigste ist. Cyaneisenverbindungen.

Der weisse Niederschlag, welcher bei der Destillation von Cyanwasserstoffsäure aus Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure gebildet wird und dessen Zusammensetzung verschieden angegeben war, wurde von Williamson analysirt; er hat dabei Everitt's und Mitscherlich's Analysen bestätigt, nach welchen er aus KCy + 2FeCy besteht. Er ist also ebenfalls ein Kaliumeisencyanür, worin aber das Cyankalium mit 4 Mal so viel Eisencyanür verbunden ist, wie in dem gewöhnlichen. Wir bedürfen daher eine Nomenclatur für diese Verbindungen, wodurch das ungleiche Zahlenverhältniss zwischen beiden Salzen ausgedrückt werden kann. Williamson bedient sich zu ihrer Unterscheidung einer Nomenclatur, welche unanwendbar ist, indem er das gewöhnliche Blutlaugensalz nach Giessener Weise Ferrocyaneisenkalium und das andere Ferrocyankalium nennt. Es ist ein höchst barbarischer Wortgebrauch, einen Theil des Eisens lateinisch und einen anderen Theil deutsch auszudrücken, was keineswegs mit dem unrichtigen Begriff vertheidigt werden kann, nach welchem der eine Theil als Bestandtheil der Säure und der andere als eigentlich basisch angenommen wird. Verschiedene Verbindungen von Cyanür mit Cyanid.

Die Verbindung KCy + 2FeCy oxydirt sich in der Luft ziemlich rasch, wobei sie eine blaue Farbe bekommt und gleichzeitig Eisencyanid und Eisenoxyd gebildet werden, wovon sich das letztere auflöst, wenn die Oxydation unter Bedeckung mit Säure geschieht,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 225.

aber dies findet langsam Statt. Williamson verdünnt, um dies rascher zu bewirken, 1 Th. reine Salpetersäure mit 20 Theilen Wasser, und erhitzt damit die Verbindung bis zur anfangenden Gasentwickelung, die Flüssigkeit wird dann sogleich vom Feuer genommen und sich selbst überlassen, worauf die Reaction von selbst fortgeht. Die Prüfung, ob diese Operation richtig stattgefunden hat, besteht darin, dass die blaue Verbindung, wenn man sie mit Kalihydrat behandelt, oxydulfreies Eisenoxyd gibt. Ist noch Oxydul darin enthalten, so kann eine neue ähnliche Behandlung mit Salpetersäure die Operation vollenden; enthält dabei aber die saure Flüssigkeit Kaliumeisencyanid, so ist die Behandlung zu weit fortgesetzt worden. Hat sie richtig stattgefunden, so hat die Salpetersäure nur die Hälfte von dem Kalium ausgezogen, dessen Cyan mit dem Eisen in Verbindung zusammengetreten ist, und die neue Verbindung enthält $K + 4F + 6Cy + 4\dot{H}$, was sich zusammenpaaren lässt zu $(KCy + FeCy) + (FeCy + FeCy^3) + 4\dot{H}$, oder wenn man lieber will, zu $(3KCy + FeCy^3) + 2\,(3FeCy + FeCy^3) + 12\dot{H}$. Wir werden weiter unten die Verbindung $3FeCy + FeCy^3$ kennen lernen. Beim Behandeln mit Kali scheidet sich Eisenoxyd ab, und der grösste Theil davon löst sich als Blutlaugensalz davon auf.

Wird die blaue Verbindung noch weiter mit Salpetersäure behandelt, so färbt sie sich grün, und sie ist dann reicher an Cyan, aber sie enthält noch Cyankalium, wiewohl in so geringer Menge, dass es unwesentlich zu sein scheint (1 At. Kalium auf 24 At. Eisen). Die Analysen entsprachen annährungsweise der Formel $5Fe + 7Cy + 5\dot{H}$, was zusammenge-

paart werden kann zu $FeCy + 2FeCy^3 + 5\dot{H}$, d. h. es enthält auf 1 Atom Eisencyanür doppelt so viel Eisencyanid, wie die grüne von Pelouze untersuchte Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Blutlaugensalz in der Wärme durch Chlor im Ueberschuss zersetzt.

Diese Verbindung verliert durch den Einfluss des Lichts Cyan und wird dabei blau. Kali scheidet daraus Eisenoxyd ab und bildet ausserdem damit ein Gemenge von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.

Turnbull hat in England durch Anwendung von Kaliumeisencyanid und schwefelsaurem Eisenoxydul eine Blaufärbung eingeführt. Die blaue Verbindung, welche auf diese Weise gebildet wird, besitzt eine hohe violettblaue Nüançe und wird *Turnbulls Blau* genannt.

Williamson bereitete und analysirte den Niederschlag mit Kaliumeisencyanid, und fand darin auf 1 Atom Kalium 9,3 At. Eisen. Um ihn völlig frei von Kalium zu bekommen, fällte er ihn aus Eisenchlorür und digerirte ihn dann lange Zeit mit einem Ueberschuss vom Eisenchlorür. Das Product enthielt zwar noch eine Spur von Kalium, aber es bestand im Wesentlichen aus $5Fe + 6Cy$, was $3FeCy + FeCy^3$ gibt, und es ist daher ein Eisencyanürcyanid. Diese blaue Verbindung enthält also das Eisencyanür mit nur halb so viel Cyanid verbunden, wie in dem gewöhnlichen Berlinerblau.

Er hoffte, durch Digestion mit Eisenchlorid ein von Cyankalium freies Berlinerblau bereiten zu können, aber dies glückte nicht, und er fand die ältere Erfahrung bestätigt, dass ein kaliumfreies Berlinerblau nur durch Ausfällung von einem Eisenoxydsalze mit

Wasserstoffeisencyanür erhalten werden kann. Das dadurch erhaltene Berlinerblau fand er zusammengesetzt aus 3Fe€y + 2Fe€y³ + 20Ḣ.

Vermischt man Kaliumeisencyanid mit Schwefelsäure, so entsteht ein grüner Niederschlag, welcher Cyankalium enthält. Wird dieser Niederschlag längere Zeit mit überschüssiger Schwefelsäure gekocht, so färbt er sich blau und enthält dann wenig mehr als eine Spur von Cyankalium (1 Atom Kalium auf 60 Atome Eisen). Er hat die Zusammensetzung von Turnbullsblau, und er besteht aus 3Fe€y + Fe€y³ + 13Ḣ.

Ich muss hinzufügen, dass die Zusammenpaarungen, welche ich hier zur Erleichterung des Begriffs von der Zusammensetzungsart der analysirten Körper gemacht habe, nicht dem Verf. angehören, welcher sich in den unklaren Formen und Ansichten der Giessener Schule bewegt. Diese interessante Arbeit macht dadurch eine gespannte Aufmerksamkeit erforderlich, um richtig aufgefasst werden zu können.

Verbindung von Berlinerblau mit Ammoniak.

Monthiers [1]) hat ein mit Ammoniak verbundenes Berlinerblau beschrieben, welches er auf folgende Weise bereitet: Man sättigt reine Salzsäure mit Eisen zu Eisenchlorür, setzt kaustisches Ammoniak im Ueberschuss hinzu und filtrirt diese Flüssigkeit durch Papier in einem Trichter, dessen Rohr in eine Lösung von Blutlaugensalz hinabreicht. In dieser bildet sich dann ein weisser Niederschlag, den man auf einem Filtrum sammelt und noch feucht in der Luft blau werden lässt. Dabei entsteht eine Verbindung von Eisencyanür-Cyanid mit Eisenoxyd, die man mit einer Lösung von weinsaurem Ammoniumoxyd über-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 262.

giesst, wodurch sich das Eisenoxyd auflöst mit Zurücklassung von dem Eisencyanürcyanid. Man lässt sie damit einige Stunden lang in einer Temperatur zwischen + 60° und + 80° stehen, filtrirt und wäscht so lange aus, als das Waschwasser noch etwas aufgelöst enthält.

Das so bereitete Berlinerblau ist eine Verbindung von Eisencyanür-Cyanid mit Ammoniak und gibt beim Verbrennen ein völlig alkalifreies Eisenoxyd.

Es besteht nach Monthiers' Analyse, ausgeführt unter Pelouze's Leitung, aus $3FeCy + 2FeCy^3 + 3NH^3 + 9\dot{H}$.

Es gibt bei + 100° eine Spur von Cyanwasserstoffsäure, aber es kann dann bis zu 160° erhitzt werden, ehe es anfängt Ammoniak zu entwickeln. Es ist beständiger als gewöhnliches Berlinerblau, wird zwar, gleichwie dieses, durch kaustische Alkalien zersetzt, aber es zersetzt sich fast nicht durch kaustisches Ammoniak, und man muss es mit einem starken Ammoniak lange Zeit behandeln, wenn eine Wirkung davon bemerkt werden soll. Quecksilberoxyd wirkt eben so schwierig und unvollständig darauf ein. Sein characteristisches Unterscheidungs-Merkmal von gewöhnlichem Berlinerblau besteht in seiner Unlöslichkeit in weinsaurem Ammoniumoxyd, welches das gewöhnliche leicht und sogleich mit violettblauer Farbe auflöst. Monthiers hält seine Bildung davon abhängig, dass der erste Niederschlag, welcher gebildet wird, $FeCy + NH^3$ ist.

Berlinerblau mit Weinsäure und Citronensäure.

Callaud [1]) hat gefunden, dass Lösungen von weinsaurem und citronensaurem Eisenoxyd, wenn sie mit dem Oxyd gesättigt worden sind, gleichwie an-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 182.

dere Eisenoxydsalze, durch Blutlaugensalz gefällt werden. Enthalten sie aber überschüssige Säure, so bleibt die gebildete blaue Verbindung aufgelöst, so dass die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet werden kann, und der Rückstand in Wasser wieder auflöslich ist. Setzt man kaustisches Ammoniak hinzu, so wird die Lösung farblos und sie enthält dann zwei Doppelsalze, welche nicht auf einander zersetzend wirken, nämlich weinsaures oder citronensaures Eisenoxyd-Kali und Cyaneisen-Ammonium.

Weinsäure löst nicht Berlinerblau auf. Setzt man aber zu dem Gemische Ammoniak in kleinen Portionen nach einander, so verändert sich beim Umschütteln die blaue Farbe, welche dann zuerst purpurviolett wird, durch mehr amethystroth, und darauf durch Rosenfarben in blass Rosenroth und zuletzt, wenn noch mehr Ammoniak hinzugekommen ist bis zur Sättigung der Säure, in Weiss. Callaud hat nicht zu bestimmen gesucht, was hierbei vorgeht. Der weisse Körper bekommt in der Luft sowie auch durch einen Zusatz von Weinsäure eine blaue Farbe.

Ist dieser weisse Körper Monthiers' Fe€y + NH^3? Oder hat die Weinsäure Eisenoxyd aufgelöst und Am€y + 2Fe€y hervorgebracht, entsprechend der vorhin angeführten weissen Kaliumverbindung? Callaud bezeichnet es als ungewöhnlich, dass, wenn fertig gebildetes weinsaures Ammoniumoxyd das Berlinerblau ohne Zersetzung auflöst, eine Zersetzung dadurch hervorgebracht wird, wenn man zuerst Weinsäure allein zusetzt und diese darauf allmälig in Ammoniumoxydsalz verwandelt.

Kaliumeisencyanür mit Ozon.

Schönbein [1]) hat gezeigt, dass Kaliumeisencya-

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 83, 86. 87.

nur in Auflösung Ozon (hervorgebracht aus feuchter Luft und Phosphor) absorbirt. Die Lösung wird dadurch alkalisch, und nach dem Verdunsten schiessen rothe Krystalle von Kaliumeisencyanid aus einer sehr alkalischen Mutterlauge an. Hängt man einen Krystall von Kaliumeisencyanür in ozonhaltiger Luft auf, so wird die Oberfläche des Krystalls zuerst roth, darauf lockert er sich zu einer rothen feuchten Masse auf, welche aus zerflossenem Kalihydrat und kleinen Krystallen von Kaliumeisencyanid bestehen. Der Krystall verwandelt sich zuletzt ganz und gar darin, wird er aber vorher herausgenommen, so fällt die aufgelockerte rothe Masse von dem Kern des noch unveränderten Salzes ab. Eine sehr schwache Lösung von Kaliumeisencyanür erleidet, wenn man sie in der Luft eine gewisse Zeitlang dem Einfluss des unmittelbaren Sonnenlichts aussetzt, eine ähnliche Veränderung, so dass sich Kali bildet und die Flüssigkeit von Kaliumeisencyanid eine gelbe Farbe bekommt.

Letheby [1]) hat gefunden, dass nicht allein die einfachen Cyanüre, sondern auch die Doppelsalze des Eisencyanids äusserst giftig sind, während dagegen die Doppelsalze des Cyanürs bekanntlich durchaus nicht giftig sind.

Basisches Chlorzink-Ammoniak.

Allan [2]) hat gefunden, dass wenn man Chlorzink in Alkohol löst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt und die Flüssigkeit gerade bis zur anfangenden Trübung mit Aether versetzt, ein Salz daraus anschiesst, welches aus $Zn\,Cl + 3\dot{Z}n + NH^3 + 2\dot{H}$ besteht. Es ist nach dem Trocknen perlmut-

1) Chem. Gaz. Nr. 96, p. 410.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LIX, 107.

terglänzend. *Allan* gibt dafür die Formel Am(+ $4\dot{Z}n$ + $2\dot{H}$.

Selenigsaures Zinkoxyd.

Wöhler [1]) hat gefunden, dass sich Zink i einer Lösung von seleniger Säure als Oxyd auflös unter Abscheidung von Selen. Wenn sich dann be gelinder Digestion kein Zink mehr auflöst, so setz die filtrirte Lösung beim freiwilligen Verdunsten grosse glänzende, schöne, citronengelbe Krystalle ab, welch sich nicht in der Luft verändern und sich leicht i Wasser auflösen. Sie bestehen aus $\dot{Z}n\ddot{S}e$ + $3\dot{H}\ddot{S}e$ und sind also vierfach-selenigsaures Zinkoxyd. De Versuch wurde angestellt, um zu erfahren, ob sicl nicht dabei eine unterselenige Säure bilde; aber e konnte keine Spur davon entdeckt werden.

Chromsaures Zinkoxyd.

Im Jahresberichte 1844, S. 173, wurde nach Hermann Kopp angegeben, dass sich beim Auflösen von Zink in Chromsäure ein gelbes Salz bildet, welches mit schwefelsaurer Talkerde vollkommen isomerisch ist. Nachher haben Andere gefunden, dass dies nicht der Fall sei (Jahresb. 1845, S. 180). Dies hat Kopp [2]) zur Prüfung seiner früheren Angabe veranlasst. Er fand, dass die damals angewandte, nach Warrington's Vorschrift bereitete Chromsäure ziemlich viel Schwefelsäure enthalten hatte, so dass das von ihm beschriebene gelbe Salz einem grossen Theil nach aus schwefelsaurem Zinkoxyd bestand, aber zusammenkrystallisirt und gefärbt mit einem entsprechenden Salz von chromsaurem Zinkoxyd, welches 7,1 Proc. vom Gewichte des Salzes ausmachte, und mit diesem in Wasser löslich war. Es kann also nicht in Frage gestellt werden, dass nicht ein solches Salz

1) Privatim mitgetheilt.
2) Ann. d. Chem. u. Pharmac. LXII, 286.

existirt, aber es wird nicht direct aus Chromsäure mit Zinkoxyd hervorgebracht, und eine Methode, dasselbe in reinem Zustande hervorzubringen, ist noch nicht gefunden worden.

Dasselbe gilt ebenfalls von dem von H. Kopp am angeführten Orte beschriebenen krystallisirten chromsauren Kupferoxydsalz.

Schwefelbasisches Cadmiumchlorür.

Reinsch [1]) hat gefunden, dass wenn man Chlorcadmium in starker Salzsäure auflöst und Schwefelwasserstoff hineinleitet, nach einer längere Zeit fortgesetzten Einwirkung ein weisser Körper niedergeschlagen wird, welcher schwefelbasisches Chlorcadmium ist. Es wird durch Wasser zersetzt, welches Chlorcadmium auflöst und Schwefelcadmium zurücklässt.

Zinnchlorid und Doppelsalze davon.

Levy [2]) hat den Wassergehalt im krystallisirten Zinnchlorid untersucht. Er beträgt 5 At. oder 25,77 Proc. Lässt man diese Krystalle im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen, so verlieren sie 3 Atome Wasser, so dass $Sn€l^2 + 2\dot{H}$ zurückbleibt, was 12,21 Proc. Wasser enthält.

Das Zinnchlorid vereinigt sich auch, anstatt mit Wasser, mit wasserfreiem Alkohol, und es krystallisirt damit bei 0° in kleinen Prismen, welche im luftleeren Raume getrocknet werden können, nur darf dies nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden. Die Krystalle können aus Alkohol umkrystallisirt werden. Ihre Analyse gab ein höchst sonderbares Resultat, nämlich $C^8H^{34}O^5Cl^6Sn^2$, und es sieht aus, als wäre sie mit einem durch die Luft und deren Feuchtigkeit veränderten Product angestellt worden, welches $C^4H^{12}O^2 + Sn€l^2$ gewesen wäre, d. h., welches

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XIII, 72.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 303.

aus 1 At. Alkohol und 1 At. Chlorid bestanden, sich aber mit Entwickelung von Salzsäure zu oxydiren angefangen und dadurch das Ansehen bekommen hatte, als enthielte es die sonderbare Verbindung $SnCl^3O$.

Lewy hat ferner die Doppelsalze von Zinnchlorid mit den Chlorüren von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium untersucht. Sie wurden sämmtlich aus Lösungen hervorgebracht, welche einen Ueberschuss an Zinnchlorid enthielten, und sind also nicht dieselben Salze, welche Poggiale (Jahresb. 1847, S. 247.) untersuchte; sonderbar genug versuchte Lewy nicht auch diese hervorzubringen. Die drei ersten von den angeführten Doppelsalzen sind schon viel früher von Boullay mit denselben Resultaten untersucht worden. Lewy's Resultate fügen nur noch das hinzu, dass die octaëdrischen Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlorammonium wasserfrei sind, dass aber die Doppelsalze mit Chlornatrium und den übrigen vier Chlorüren sämmtlich 5 Atome Wasser enthalten.

Das Bariumdoppelsalz schiesst in Prismen an, gleichwie auch das Strontiumsalz, aber die Prismen des letzteren sind länger und canellirt. Das Calciumsalz krystallisirt in Rhomboedern, welche Würfeln nahe kommen, aber sehr zerfliesslich sind. Das Magnesiumsalz krystallisirt in Rhomboëdern von ungefähr 125°.

Rhodanblei und Rhodankupfer.

Bekanntlich hat Völckel zur Vertheidigung seiner theoretischen Ansichten über die Zusammensetzungsart der Rhodanverbindungen erklärt, dass sich Rhodankupfer und Rhodanblei nicht, wie ich angegeben hatte, durch Schwefelwasserstoff in Rhodanwasserstoffsäure und Schwefelmetall zersetzen liessen.

Diese Frage ist von Jamieson [1]) einer förmlichen Prüfung unterworfen worden, wodurch er die Angabe, dass sie sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen lassen, vollkommen bestätigt hat.

Gerhardt [1]) hat salpetersaures Kupferoxyd in der Absicht untersucht, um damit einige Angaben von Graham über dieses Salz zu bestreiten. Es ist bekannt, dass dieses Salz in der Kälte mit blauer und beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung mit grüner Farbe anschiesst. Graham hatte in dem ersteren Salze 6 und in dem letzteren 3 At. Wasser gefunden. Gerhardt behauptet, dass das letztere 4 At. Wasser enthalte, und dass es selbst nach dem Schmelzen nicht mehr als 31,6 Proc. Kupferoxyd gibt. Mit 3 At. Krystallwasser würde es 33 Proc. geben. Salpetersaures Kupferoxyd.

Basisches salpetersaures Kupferoxyd ist nach Graham's Analyse, womit auch meine Versuche übereinstimmen, $\dot{C}u^3\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$, und es muss dann nach der Rechnung 65,37 Proc. Kupferoxyd geben. Bei meinen wiederholten Versuchen [3]) wurden 65,15 bis 65,6 Proc. Kupferoxyd erhalten, je nach ungleich scharfem Austrocknen. Graham gibt 65,5 Proc. an. Aber keiner stellte einen Versuch an, um Wasser und Salpetersäure besonders zu bestimmen, was, besonders 1811, wo meine Versuche angestellt wurden, eine Unmöglichkeit gewesen wäre.

Gerhardt gibt nun an, dass dieses Salz, wie es auch bereitet worden sein mag, stets einerlei Zusammensetzung hat, dass diese eine ganz andere sei,

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVIII, 264.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 178.
3) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, V, 163.

wie die von Graham und mir gefundene. Das Sal gab bei seinen Versuchen 66,2 Proc. Kupferoxyd, un wurde es durch trockne Destillation zersetzt und di Dämpfe davon durch ein glühendes, mit metallische Kupfer gefülltes Rohr geleitet, um die salpetrige Säur zu zersetzen, so nahm Chlorcalcium aus den weggehenden Gasen 11,8 bis 12 Proc. an Gewicht des Salzes Wasser auf, woraus er die Zusammensetzun $= \dot{Cu}^4\ddot{\overline{N}} + 3\dot{\overline{H}}$ ableitet, welche nach seiner Rechnung 66,3 Procent Kupferoxyd und 11,4 Proc. Wasser gibt.

Die Frage verwandelt sich nun in diese: Kann Kupferoxyd mit Salpetersäure nur ein einziges basisches Salz geben, oder existiren basische Verbindungen mit 2, 3, 4 (und vielleicht mit noch mehreren Atomen Kupferoxyd, gleichwie dies mit anderen Säuren der Fall ist? Dass Gerhardt das Gegentheil erklärt, bedeutet nicht mehr, als seine übrigen theoretischen Phantasien.

Essigsaures Kupferoxyd.

Roux [1]) hat einige Versuche mit essigsaurem Kupferoxyd beschrieben. Wird das neutrale Salz allmälig bis zu + 160° bis + 180° erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser mit sehr wenig von de Säure, und es befindet sich dann in dem Zustande dass es über + 240° eine krystallisirende Säur gibt. Bei + 330°, ist die Operation beendigt. Di erhaltene Säure ist grün, wird aber durch Rectificationen farblos, und man erhält von ihr ungefähr 3: Proc. vom Gewicht des Salzes.

Roux erhielt kein anderes basisches Salz al $\dot{Cu}^3\overline{Ac}$, worin er nur 2, aber nicht 3 Atome Wasse fand, welche nach meinen Versuchen darin enthalte

1) Revue industr. et scient. XXIV, 5.

sind. Er bekam dieses Salz in Gestalt eines schön blauen Niederschlags, als er das neutrale Salz in Alkohol von 0,84 auflöste und die Lösung kochte. Auch dieses Salz enthielt nur 2 Atome Wasser.

Durch Kochen mit Wasser brachte er das braune Salz hervor, aber er fand darin auf 1 At. Essigsäure 24 Atome Kupferoxyd; ich hatte 48 Atome gefunden.

Arseniksaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Damour 1) hat ein krystallisirtes Salz beschrieben, welches erhalten wird, wenn man basisches arseniksaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auflöst und daraus krystallisiren lässt. Es ist himmelblau und schiesst in Gestalt eines doppelt geschobenen Prisma's an, hat 3,05 specif. Gewicht, verändert sich nicht in der Luft, und ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. Es ist aus $\dot{C}u^3 \overset{\cdot\cdot}{\ddot{A}s} + 3NH^3 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Bei + 300° gibt es viel Wasser und Ammoniak, wobei es ziegelroth wird. In noch stärkerer Hitze schmilzt es.

Quecksilbersalze.

Millon 2) hat eine sehr schöne Arbeit über das Quecksilber und die Salze desselben herausgegeben, aus welcher ich im Vorhergehenden schon Verschiedenes angegeben habe, ich komme nun hier zu den Salzen.

Oxychlorüre von Quecksilber.

Am meisten fesseln die Aufmerksamkeit seine Untersuchungen über die vielen verschiedenen Arten von basischem Quecksilberchlorid, welche nicht bloss nach der ungleichen Anzahl von Quecksilberoxyd-Atomen, die mit 1 Atom Quecksilberchlorid verbunden sind, variiren, sondern auch nach der ungleichen isomerischen Modification des Oxyds selbst. Ich habe schon im Jahresberichte 1846, S. 282, eine kurze

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 485.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 333.

Hinweisung auf diese Untersuchung mitgetheilt. 1 At. Quecksilberchlorid vereinigt sich mit 2, 3 und 4 At. Quecksilberoxyd, aber ohne Anwendung grosser Aufmerksamkeit und bestimmter Verfahrungsweisen erhält man sie leicht mit einander gemengt.

Man bereitet eine bei + 15° gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid und eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, welche bei derselben Temperatur gesättigt aber völlig frei von Sesqui- und neutralem Carbonat ist, weil diese das Product verändern. Das Quecksilberchlorid gibt beim ersten Hinzumischen des neutralen kohlensauren Kali's einen gelben Niederschlag welcher gelbes Oxyd ist, aber durch Vermischung mit dem zweifach-kohlensauren Salze bekommt der Niederschlag einen Stich ins Rothe, und dieser ist so deutlich, dass man die Chloridlösung als das empfindlichste Reagens anwenden kann, um die geringste Uebersättigung mit Kohlensäure in dem neutralen kohlensauren Kali zu entdecken. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das neutrale Salz reines Oxyd fällt, das zweifach-kohlensaure Salz aber ein basisches Chlorid, welches eine röthere Farbe hat. Bei dieser Fällung mit dem neutralen kohlensauren Alkali entwickelt sich keine Kohlensäure, weil sie von dem Alkali aufgenommen wird, und daher dauert es dann auch nicht lange Zeit, so fängt das neugebildete Bicarbonat an, auch tiefer gefärbtes basisches Chlorid auszufällen. — Aber wir kehren von dieser Abschweifung wieder zurück, welche zeigen soll, warum das Salz völlig zweifach-kohlensaures Kali sein muss.

Ziegelrothes zweifach-basisches Quecksilberchlorid, $HgCl + 2\dot{H}g$, wird erhalten, wenn man

1 Volum von der oben angeführten Lösung von $\dot{K}\ddot{\bar{C}}^2$ mit 6—10 Volum von der Chloridlösung vermischt, wohl umrührt und sogleich filtrirt.

Der auf dem Filtrum zurückgebliebene Niederschlag ist ziegelroth und wird von einem nicht krystallinischen leichten Pulver ausgemacht, welches 3—4 Tausendtheile Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält, so dass sie erst bei + 140° weggehen. Es besteht aus

	Atome	Procente
Quecksilber	3	85,36
Chlor	2	10,08
Sauerstoff	2	4,56

Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich dann allmälig rothe Schuppen und darauf Krystallkrusten ab, welche allmälig eine purpurviolette und zuletzt eine braune oder schwarze Farbe annehmen.

Das ziegelrothe basische Chlorid enthält gelbes Oxyd, $a\dot{H}g$, und lässt dieses beim Behandeln mit Kalihydrat zurück.

Wird 1 Volum von der Lösung des Kalisalzes mit 3—4 Volumen von der Chlorid-Lösung vermischt, wohl umgerührt und stehen gelassen, so erhält man zwar im ersten Augenblicke einen lebhaft gelben Niederschlag, aber dieser bekommt sehr bald, besonders, wenn man das Gemisch gut schüttelt, eine lebhaft rothe Farbe, nachher einen Stich in Purpur und zuletzt ins Violette. Er ist dann schwer geworden, so dass er leicht zu Boden fällt, und ist bis zu einem gewissen Grade krystallinisch. Er ist dieselbe Verbindung wie die vorhergehende. Kalihydrat scheidet daraus gelbes Oxyd ab.

Vermischt man 1 Theil von der Kalisalzlösung mit 3 Th. von der Chloridlösung, so sieht man beim hef-

tigen Umrühren mit einem Glasstabe an den Stellen, wo dieser an der Innenseite des Glases hergezogen wird, schwarze Striche sich bilden. Man giesst dann die Masse aus dem Glase, worin der Niederschlag noch dieselbe Natur wie der vorhergehende hat, macht in dem leeren Glase eine neue Mischung in demselben Verhältnisse und schüttelt auch diese heftig durch. Der Niederschlag bekommt dann eine dunklere Farbe. welche bald in glänzend schwarz übergeht. Er ist schwer und daher leicht auszuwaschen. Er ist noch zweifach-basisches Quecksilberchlorid $= Hg\,Cl + 2\dot{H}g$, aber er enthält jetzt $^{b}\dot{H}g$, oder Quecksilberoxyd in der rothen Modification, und lässt beim Behandeln mit Kalihydrat diese Modification zurück. Zum Uebergange in diese bedurfte es nichts mehr, als dass sich bei der ersten Vermischung geringe Spuren davon an dem Glase befestigten, welche dann die neue Bildung bestimmen, darin überzugehen.

Dreifach-basisches Quecksilberchlorid, $Hg\,Cl + 3\dot{H}g$, wird erhalten, wenn man beide Lösungen zu gleichen Volumen vermischt und dann ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit fängt dann bald an sich zu trüben und sich mit goldglänzenden, dem Musivgold ähnlich aussehenden Schuppen anzufüllen. Lässt man sie zu lange Zeit in der Flüssigkeit liegen, so fangen sie an, eine weniger lebhafte Farbe und selbst einen Stich ins Braune zu bekommen. Werden sie herausgenommen und gewaschen, so erhalten sie sich glänzend, aber die Farbe fängt an, sich ins Graue oder Braune zu ziehen. Beim Waschen mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali lösen sie sich ganz auf. Mit Kalihydrat scheiden sie $^{a}\dot{H}g$, oder gelbes Oxyd, ab. Sie bestehen aus

	Atome	Procente
Quecksilber	4	87,065
Chlor	3	7,714
Sauerstoff	4	5,221

Vierfach-basisches Quecksilberchlorid, Hg Cl + 4$\dot{H}g$, ist dieselbe schwarze Verbindung, welche erhalten wird, wenn man eine Lösung von dem Chlorid in der Wärme mit so viel Kalihydrat ausfällt, dass dieses nicht hinreicht, alles auszufällen. Wird 1 Volum von der Chloridlösung mit 4 bis 6 Volumen, d. h. mit einem grossen Ueberschuss von der Kalisalzlösung vermischt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einiger Ruhe fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Krystallkruste zeigt, die allmälig grösser wird. Sie ist dieselbe Verbindung. Man erhält sie auch aus den Lösungen, welche von den vorhergehenden abfiltrirt sind, wenn man sie sich selbst überlässt. Durch Kochen gebildet wird sie sehr glänzend, und wenn man Lamellen davon unter einem Mikroscope betrachtet, so sind sie mit gelber Farbe durchscheinend. Durch Kalihydrat werden sie zersetzt mit Zurücklassung von $^{b}\dot{H}g$, oder von rothem Oxyd.

Man hat geglaubt, dass diese Verbindung die Zusammensetzung der vorhergehenden habe, aber Millon's Analysen scheinen auszuweisen, dass sie 1 At. Quecksilberoxyd mehr enthält, wie diese, und dass sie also besteht aus

	Atome	Procente
Quecksilber	5	88,11
Chlor	2	6,26
Sauerstoff	4	5,63

Die vorhergehenden basischen Chlorüre verwandeln sich in dieses, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, und aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten glänzende, dem Musivgold ähnlich aussehende Schuppen ab, welche ebenfalls $Hg\,Cl + 4\dot{H}g$ sind, aber das Oxyd darin ist $^{a}\dot{H}g$, was sich zu erkennen gibt, wenn man sie durch Kalihydrat zersetzt.

Millon hat ferner ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaurem Kali beschrieben. Man löst beide Salze zu gleichen Atomgewichten in siedendem Wasser auf, wo dann beim Erkalten das Salz in rothen, sternförmig geordneten, geraden, rhombischen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung anschiesst. Das Salz ist $\dot{H}g\,Cl + \dot{K}\,\dddot{C}r$. Es kann aus Wasser auskrystallisirt werden, aber Alkohol und insbesondere Aether ziehen das Chlorid vollständig aus, wobei das Salz die Form der Krystalle behält.

Eine Lösung von dem Chlorid in Wasser löst Jod auf, wobei sich ein wenig Quecksilberjodid und Chlorjod bilden. War aber das Chlorid in Alkohol aufgelöst, so wird es völlig in Jodid zersetzt, welches aus dem Alkohol anschiesst, während Chlorjod darin aufgelöst bleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. *Neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd.* Man hat im Allgemeinen angenommen, dass die Salpetersäure kein Salz mit 1 Atom Quecksilberoxyd bilden könne, aber Millon hat gezeigt, dass diese Verbindung eine von denen ist, welche am leichtesten erhalten werden können. Man löst Quecksilber oder das Oxyd davon in der Wärme in einem Ueberschuss von Salpetersäure auf und verdunstet die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups. Diesen Syrup lässt man dann in einem Exsiccator stehen, bis er anfängt zu

krystallisiren. Wird er dann abgegossen, so besteht das Salz aus $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$. Lässt man ihn lange Zeit im Exsiocator stehen, so schiessen daraus grosse Krystalle an, welche dasselbe Salz sind, welche aber nach seinen Analysen aus $2\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ bestehen. Zuletzt verwandelt sich der ganze Syrup in eine Krystallkruste von diesem Salze, was aber nur langsam geschieht.

Einfach-basisches salpeters. Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}g\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht mit einer gleichen Gewichtsmenge Wassers vermischt und dann in der Wärme so lange mit Quecksilber digerirt, als sich von diesem noch etwas auflöst. Beim Erkalten oder einige Zeit nachher schiesst das Salz daraus an.

Zweifach-basisches, $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}g + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man eins der vorhergehenden Salze mit Wasser behandelt und die Säure auswäscht. Dies muss jedoch nur in einem gewissen Grade geschehen, denn wenn die Säure entfernt worden ist, so fängt das basische Salz an zersetzt zu werden, wobei es einen Stich ins Rosenrothe annimmt, und es kann so weit ausgewaschen werden, dass nur noch Quecksilberoxyd übrig ist. Bei + 120° geht das Wasseratom weg, und darauf verändert sich das Salz nicht eher weiter, als über + 250°, in welcher Temperatur salpetrige Säure sich zu zeigen anfängt. Das wasserfreie Salz ist farblos.

Jodsaures Quecksilberoxyd.

Jodsaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\ddot{\ddot{I}}$, schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von Jodsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd setzt, oder wenn man Quecksilberchlorid und feste Jodsäure erhitzt, bis sich Chlorjod zu entwickeln anfängt. Das

Salz bleibt in krystallinischer Form zurück, und wird zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, in welchen beiden es unlöslich ist. Beim stärkeren Erhitzen gehen 6 Atome Sauerstoff weg, während sich Quecksilberjodid sublimirt.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

Kohlensaures Quecksilberoxyd. Wird eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in kleinen Portionen nach einander in einen grossen Ueberschuss von aufgelöstem neutralen kohlensauren Alkali getropft, so schlägt sich ein dunkelbraunes kohlensaures Salz nieder, welches völlig amorph ist, sich gut auswaschen lässt, und sich nicht in der Luft oder in einer Temperatur unter + 130° verändert. Es besteht aus $\dot{Hg}^4\ddot{C} = \dot{Hg}\ddot{C} + 3\dot{Hg}$.

Wendet man zu dieser Fällung eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali an, so ist der Niederschlag heller gefärbt, fast ocherfarbig, und besteht aus $\dot{Hg}^3\ddot{C} = \dot{Hg}\ddot{C} + 2\dot{Hg}$. Er erhält sich eben so gut, wie der vorhergehende. Aus beiden scheidet Kalihydrat gelbes Oxyd ab.

Oxalsaures Quecksilberoxyd.

Oxalsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\dddot{C}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, welche mit freier Säure versetzt ist, in eine Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali tropft. Es ist ein weisser Niederschlag, welcher auf 2 At. Salz 1 At. Wasser enthält. Das Salz detonirt beim Erhitzen gewaltsam.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

Das chromsaure Quecksilberoxyd, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxyd durch zweifach-chromsaures Kali niedergeschlagen wird, ist immer $\dot{Hg}^3\dddot{Cr} = \dot{Hg}\dddot{Cr} + 2\dot{Hg}$. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit zweifach-chromsaurem Kali kocht.

Kocht man dagegen das rothe Oxyd, $\dot{Hg}$, mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, bis sich alles Oxyd mit Chromsäure verbunden hat, so erhält man eine Verbindung von reicher roth violetter Farbe, die aber zuweilen braun und matt wird. Beide sind einerlei Verbindung $= \dot{Hg}^4 \dddot{Cr} = \dot{Hg}\dddot{Cr} + 3\dot{Hg}$.

Aus der mit diesen Oxyden gekochten Flüssigkeit schiesst beim Erkalten ein Quecksilberoxydsalz an, welches aber nicht untersucht wurde.

Essigsaures Quecksilberoxyd.

Essigsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\,\overline{A}c$; das neutrale Salz scheint die einzige Verbindung zu sein welche die Essigsäure mit dem Quecksilberoxyd gibt. Es bildet weisse Krystallschuppen, welche in der Wärme im luftleeren Raume über Schwefelsäure etwas gelb werden, aber nur an der Oberfläche. Das Salz schmilzt bei $+ 170^{0}$ und fängt bei $+ 180^{0}$ an Essigsäure abzugeben, mit Abscheidung von feinen weissen Schuppen, die sich in dem Dampfe condensiren und wieder zurückfallen. Es enthält 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz.

Amidbasische Quecksilbersalze.

Wird die Verbindung $NH^2Hg + 3\dot{Hg}$, mit oder ohne chemisch gebundenem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so verwandelt sie sich sogleich in das bekannte amidbasische schwefelsaure Quecksilberoxyd. Aber wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd in Ammoniak bis zur Sättigung auflöst, und die Lösung über ungelöschtem Kalk oder Kalihydrat im Exsiccator verdunstet, so erhält man je nach ungleichen Umständen verschiedene Verbindungen, welche folgende sein können: $\dot{Hg}\dddot{S} + NH^3$, $\dot{Hg}\dddot{S} + \dot{Hg}NH^3$ und $\dot{Hg}\dddot{S} + \dot{Hg}^2NH^3$.

Giesst man eine Lösung von Quecksilberchlorid in kaustisches Ammoniak und wäscht den Nie-

derschlag mit siedendem Wasser wohl aus, bis er gelb geworden ist, so erhält man eine Verbindung, welche aus Hg Cl + 2Ḣg + Hg NH³ besteht. Wird er aber nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bekommt man die chemische Amidverbindung Hg Cl + Hg NH². Diese beiden Salze sind schon von Kane untersucht worden.

Giesst man aber das Ammoniak in die Lösung des Chlorids, ohne diese ganz auszufällen, so erhält man eine andere Verbindung, welche, gut ausgewaschen, aus 3Hg Cl + Hg NH² besteht.

Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak, so dass alles Chlorid ausgefällt wird, das Ammoniak aber nicht im grossen Ueberschuss hinzukommt, so erhält man ein Gemenge von diesen Verbindungen.

Jodsaures Quecksilberoxyd lässt, wenn man es mit kaustischem Ammoniak behandelt, eine Verbindung ungelöst zurück, welche aus 2NḢ⁴Ï + (HgÏ + 2Ḣg + Hg NH² besteht. Sie verträgt bis + 180°, aber dann wird sie mit einer gewissen Heftigkeit zersetzt, wobei sich Quecksilberjodid sublimirt.

Oxalsaures Quecksilberoxyd lässt, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, ein weisses amorphes Pulver zurück, welches Ḣg C̈ + 2Ḣg + Ḣg NH² ist, und welches beim Erhitzen explodirt.

Amidbasisches kohlensaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn man Quecksilberoxyd-Ammoniak mit zweifach-kohlensaurem Alkali behandelt, oder wenn es in Wasser der Einwirkung eines Stroms von kohlensäuregas ausgesetzt wird. Es ist ein blassgelbes Pulver, welches aus Ḣg C̈ + 2Ḣg + Hg NH² + Ḣ besteht. Das Wasser geht erst zwischen + 130°

und + 145° weg, so dass es wasserfrei und tiefer gelb wird. Zwischen + 180° und + 200° geht noch mehr Wasser weg und es wird dann der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, indem es sich sehr tief gelb färbt. Er hält die Kohlensäure zurück, aber diese wird dann nicht mehr durch Säuren ausgetrieben. Salzsäure ist die einzige Säure, welche darauf wirkt. Sonderbar genug hat Millon dieses Product nicht genauer untersucht, welches allem Anschein nach $\dot{Hg}\ddot{C} + Hg^3N$ ist, analog der Mitscherlich'schen Verbindung von Quecksilberchlorid mit Stickstoffquecksilber.

Millon hat ausführlich die Anwendung seiner in Jahresberichte 1847, S. 202, angeführten Idee mitgetheilt, die basischen Salze als neutrale zu betrachten, auf die Weise, dass er in den Quecksilbersalzen z. B. 3 Atome Quecksilberoxyd so vereinigt, dass sie nur 1 Atom ausmachen, welches aus Hg^3O^3 besteht. Phantasiespiele dieser Art können nur als ein wissenschaftliches Gaukelspiel betrachtet werden, welches keine Aufmerksamkeit verdient.

Quecksilbercyanid mit Chlor.

Bouis [1]) hat den ölähnlichen Körper untersucht, welcher gebildet wird, wenn man eine gesättigte warme Lösung von Quecksilbercyanid in eine mit Chlor gefüllte Flasche giesst, und diese dann dem Einfluss des Sonnenlichts aussetzt. In der Flüssigkeit werden dann Quecksilberchlorid und Chlorammonium gebildet. Das abgeschiedene Oel, welches schon früher von Gay-Lussac und Serullas bemerkt worden ist, hat einen ätzenden Geschmack und einen scharfen Geruch, welcher die Augen zu Thränen reizt. Bouis gibt $CyCl^2 + CCl^3$ als Zusammen-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 278.

setzung desselben an, d. h. es besteht aus 1 At. Chlorcyan und 1 At. Oxalchlorid. Durch Salpetersäure wird es auf die Weise oxydirt, dass 2 At. davon 1 At. Sauerstoff aufnehmen, und aus $2CCl^3$ scheinen dabei $3CCl + \dot{C}$ zu entstehen. Das oxydirte Product könnte man als $(CyCl^2 + 2CCl) + (CyCl^2 + \dot{C}CCl)$ betrachten. Von Ammoniak wird es zerstört, wobei Oxalchlorid abgeschieden wird.

Schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Jacobson[1]) hat die Zusammensetzung des schwefelbasischen schwefelsauren Quecksilberoxyds untersucht. Er vermischte eine klare Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit einer gesättigten Lösung von Wasserstoffsulfid in Wasser, so lange dadurch noch ein Niederschlag entstand. Er war farblos und liess sich gut auswaschen. In der Wärme bekam er einen schwachen Stich ins Gelbe. Er besteht nach Jacobson's Analyse aus $\acute{H}g + \dot{H}g^2\ddot{S}$, so dass er also ein basisches schwefelsaures Salz enthält, welches noch nicht für sich dargestellt ist.

Platincyanverbindungen. Kalium-Platincyanür.

Ueber verschiedene Verbindungen des Platins mit Cyan und die Doppelsalze davon haben Knop und Schnedermann[2]) Untersuchungen mitgetheilt.

Kalium-Platincyanür, $KCy + PtCy$, wird nach ihnen am besten auf die Weise erhalten, dass man Platincyanür auf gewöhnliche Weise bereitet, dasselbe dann mit heissem Wasser übergiesst und so lange Cyankalium (wozu sich das nach Liebig's Methode dargestellte sehr gut anwenden lässt) hinzusetzt, bis sich alles zu einer etwas gelblichen Flüssigkeit aufgelöst hat, welche filtrirt und verdunstet wird. Nachdem man auf diese Weise so viel Salz krystallisirt

---

1) Poggend. Ann. LVIII, 410.

2) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 461.

erhalten hat, als man bekommen kann, so verwendet man die Mutterlaugen von den Krystallisirungen und Umkrystallisirungen zur Bereitung von Platincyanür auf folgende Weise: die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt und dann verdunstet. Cyankalium und Chlorkalium werden dabei durch Schwefelsäure zersetzt, und wenn diese anfängt concentrirt zu werden, so hat sich das Platincyanür fast ganz aus der Säure abgeschieden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, nimmt das gelbe, etwas schleimige Cyanür auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Es hält noch ein wenig Cyankalium gebunden zurück, welches nicht ausgewaschen werden kann, weshalb es am besten zu einer neuen Bereitung von Kalium-Platincyanür verwandt wird, indem man es mit Unterstützung von Wärme in Cyankalium auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Das nach der eben angeführten Methode bereitete Platincyanür ist in feuchtem Zustande schwefelgelb, schrumpft aber beim Trocknen sehr zusammen, und wird dabei rothbraun. Es hat dann einen glasigen Bruch, ist in dünnen Splittern durchscheinend mit rother Farbe. Das Pulver ist schwefelgelb. Frisch gefällt löst es sich in Ammoniak. **Platincyanür.**

Das Kaliumplatincyanür löst sich, wie andere Doppelcyanüre, in concentrirter Schwefelsäure auf; setzt man aber ein wenig Wasser hinzu, wodurch sich die Masse erhitzt, oder erwärmt man die Lösung auf andere Weise, so wird das Cyankalium mit Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt, und Platincyanür abgeschieden. Mischt man aber die Flüssigkeit auf einmal zu so viel Wasser, dass sie sich nicht merklich mit diesem erhitzt, so bleibt das Salz unzersetzt und die verdünnte Lösung klar. Der Kaliumgehalt in

diesem Platincyanür ist nicht gross. Im reinen Zustande würde das Cyanür 79,1 Platin geben, aber dieses gab nur 76 Proc. Der Kaliumgehalt scheint also fast ganz unwesentlich zu sein.

Kalium-Platinsesquicyanür.

Sie bemerken, dass wenn man das Kaliumplatincyanür gehörig frei von allem kohlensaurem Kali bereitet, daraus das Kalium-Platinsesquicyanür, 2K€y + Pt€y³, auf die Weise daraus bereitet werden kann, dass man Chlor in die Lösung leitet, welches im Ueberschuss hinzukommen kann, ohne dass es für das neu gebildete Salz nachtheilig ist. War aber kohlensaures Kali vorhanden, so entsteht unterchlorigsaures Kali, welches durch seinen Sauerstoff zerstörend darauf wirkt.

Kalium-Platincyanid.

Kalium-Platincyanid, K€y + Pt€y², wird erhalten, wenn man Kalium-Platinsesquicyanür in bis fast zum Sieden erhitztem Königswasser auflöst, und die Lösung dann im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Dieses früher unbekannte Salz hat eine solche Neigung grosse Krystalle zu bilden, dass man diese, wenn der Versuch nicht gar zu sehr im Kleinen geschieht, von dem Umfang eines Kubiczolls erhalten kann. Die Krystalle sind gelb, bis schwefelgelb, und sie bilden mehr oder weniger dicke rhomboedrische Tafeln mit schief angesetzten Kantenflächen, oder flache rhomboedrische Prismen mit schief angesetzten Endflächen. Es ist eine Zeichnung und Beschreibung von Naumann hinzugefügt worden. Das Salz enthält 7,4 Proc. oder 2 At. Wasser, welches in der Luft durch Verwittern bald weggeht.

Ammonium-Platincyanür.

Ammonium-Platincyanür, Am€y + Pt€y, wird erhalten, wenn man das auf nassem Wege bereitete (S. oben) Platincyanür noch feucht in einer starken Lösung von Cyanammonium auflöst und die

Lösung verdunstet. Das Salz ist farblos, krystallisirt in derselben Form wie das entsprechende Kaliumsalz und hat auch denselben blauen Schimmer in der Richtung der Achse der Krystalle. Es ist ferner eben so leicht löslich und enthält auch 3 Atome Wasser, welche durch Verwittern einem Theil nach weggehen und bei + 100° bis + 120° ganz ausgetrieben werden.

Verbindungen von Doppelcyanuren mit Ammoniak.

Die Eigenschaft des Platincyanürs, sich mit Ammoniak zu vereinigen zu $Pt\,Cy + NH^3$, behält es auch in seinen Verbindungen mit anderen Cyanüren, so dass, wenn diese mit Ammoniak behandelt werden, jedes Atom Platincyanür 1 Aequivalent Ammoniak bindet, mit oder ohne Krystallwasser.

Sie haben einige solcher Verbindungen dadurch hervorgebracht, dass sie Ammoniak mit solchen Metallsalzen vermischten, welche nicht dadurch gefällt werden, und dann eine Lösung von Kalium-Platincyanür zur Ausfällung hinzusetzten.

Nickel - Platincyanür - Ammoniak, $Ni\,Cy + Pt\,Cy\,NH^3 + \dot{H}$, bildet violette, nadelförmige Krystalle oder krystallinische Körner. Beim Austreiben des Wassers wird es lebhaft rothbraun.

Kobalt - Platincyanür - Ammoniak, $Co\,Cy + Pt\,Cy\,NH^3$, ist ein fleischrothes Krystallpulver, ohne Wasser. Bei 160° verliert es einen Theil Ammoniak und wird blau.

Zink-Platincyanür-Ammoniak, $Zn\,Cy + Pt\,Cy\,NH^3 + \dot{H}$, schiesst aus den vermischten Lösungen in grossen, fast farblosen Krystallen an, welche nur einen Stich ins Gelbgrüne haben. Die Krystalle verwittern etwas im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Kupfer - Platincyanür - Ammoniak, $Cu\,Cy$ +

$PtCyNH^3 + \dot{\bar{H}}$, schiesst aus einem Gemisch nach einigen Stunden in dunkelblauen Nadeln an, welche Krystallwasser enthalten, wovon über Schwefelsäure nur 1 Atom zurückbleibt, worauf das Salz eine hellere blaue Farbe hat.

Silber - Platincyanür - Ammoniak, $AgCy + PtCyNH^5$, fällt theils in Krystallschuppen nieder, theils schiesst es allmälig in Nadeln an und ist fast farblos mit einem Schimmer ins Gelblich-Fleischrothe. Es löst sich nicht in Wasser, schwierig in warmem kaustischem Ammoniak, verändert sich nicht durch siedende verdünnte Säuren, und entwickelt Ammoniak und den Geruch nach Cyan beim Erhitzen. Setzt man es unter Wasser der Einwirkung von Chlor aus, so geht die Farbe an der Oberfläche durch Grün in Blau und zuletzt in Schwarz über.

Antimonsalze. Bei der Versammlung der französischen Academie der Wissenschaften am 12ten Oct. 1846 theilte Peligot eine Uebersicht der von ihm untersuchten Antimonoxydsalze mit, deren nähere Beschreibung also in Zukunft zu erwarten sein dürfte, nämlich schwefelsaure Salze: $\ddot{\bar{Sb}}\dddot{S}^4\dot{\bar{H}}$, $\ddot{\bar{Sb}}\dddot{S}^2$, $\ddot{\bar{Sb}}\dddot{S}$, $\ddot{\bar{Sb}}^2\dddot{S}$: andere Salze: $\ddot{\bar{Sb}}^2\dddot{\bar{N}}$, $\ddot{\bar{Sb}}\ddot{\bar{C}}^2 + \dot{\bar{H}}$, $3\dot{K}\ddot{\bar{C}}^2 + \ddot{\bar{Sb}}\ddot{\bar{C}} + 8\dot{\bar{H}}$, $\ddot{\bar{Sb}}\dddot{Tr}^4 + 9\dot{\bar{H}}$, $\ddot{\bar{Sb}}\dddot{Tr}^2$, $\dot{K}\dddot{Tr}^2 + \ddot{\bar{Sb}}\dddot{T}^2 + 4\dot{\bar{H}}$.

Der Zweck der Zusammenstellung dieser Zusammensetzungen war damit darzulegen, dass diese Verbindungen nicht mit einem von mir aufgestellten Gesetze übereinstimmen, welches das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff sowohl der Säure als auch der Base in Salzen betrifft, dass aber, wenn man das Antimonoxyd als aus einem eigentlichen Radical, dem Antimonyl $= Sb^2O^2$ (Vergl. Jahresb. 1846, S. 162) zusammengesetzt betrachte, die Verbindungsweise

mit dem angeführten Gesetze übereinstimme; aber er fügt zuletzt hinzu, dass die Theorie vom sauerstoffhaltigen Radicalen nur dann anwendbar sei, wenn dieses Gesetz existire.

Wir wollen dieses Gesetz in Betrachtung ziehen. Nach den ersten Reihen meiner Untersuchungen über bestimmte Proportionen stellte ich 1811 nach den gesammelten Thatsachen das empirische Gesetz auf, dass, wenn sich zwei oxydirte Körper vereinigen, *so ist der Sauerstoff in beiden entweder gleich, oder in dem einen ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff des andern.* Unter der ziemlich grossen Anzahl von Analysen, welche ich im Laufe einiger Jahre ausführte, zeigten sich nur ein Paar Ausnahmen davon, nämlich in den basischen salpetersauren Salzen von Kupferoxyd und Bleioxyd. Als ich dann in Betracht zog, dass Ammoniak schwerlich eine, gleich Kali und Natron, zu Metall reducirbare Basis sein könne, ohne Sauerstoff zu enthalten, so hielt ich das neue Gesetz für hinreichend entschieden, um darauf die Ansicht gründen zu können, dass der Stickstoff ein Oxyd vom Wasserstoff sei, und dadurch wurden die Ausnahmen mit dem Gesetz consequent. Versuche von H. Davy, welche darauf hindeuteten, dass Kalium aus dem Ammoniak mehr Wasserstoff entwickelt, als es enthält, wobei der Stickstoff als verschwunden angesehen wurde, schienen das Gesetz zu bestätigen, welches also eine gewisse Wichtigkeit zu bekommen schien. Wir wissen jedoch nun, dass diese Anwendung unrichtig war, wiewohl es nach dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, dies einzusehen. Darauf folgten in der Ordnung des Plans, welchen ich mir für meine Arbeit vorgesteckt hatte, Analysen

der Phosphorsäure und Arseniksäure, so wie auch der Salze von diesen Säuren, wobei es sich zeigte, dass das Verhältniss des Sauerstoffs in der Base zu dem der Säure wie 2, 3 und zuweilen wie 4 zu 5 war. Da fiel das Gesetzt. Aber dieses Fallen geschah nicht mit Lärm, denn unterdessen hatten sich die atomistischen Ideen entwickelt, und es stellte sich heraus, dass wenn sich Atome von verschiedenen Oxyden nach den gewöhnlichen Vereinigungsgesetzen verbinden, das Gesetz ausdrückte, was in der grösseren Anzahl von Fällen stattfindet; dass aber auch in mehreren Fällen Abweichungen davon vorkommen müssen, deren Ursache nun klar und deutlich wurde. Mehr als 30 Jahre sind verflossen, seitdem der angeführte Satz von der Eigenschaft eines Naturgesetzes zu einem empirischen Ausdruck von dem übergegangen ist, was in der grösseren Anzahl von Fällen stattfindet, während Peligot ihn nun wieder als ein Gesetz anführt, um den Satz zu unterstützen, dass das erste Oxyd von gewissen Metallen als ein metallisches, zusammengesetztes Radical betrachtet werden müsse, ein Satz, der niemals das Bürgerrecht in der Wissenschaft erlangen wird, so lange noch ein Schimmer von Logik darin übrig ist.)

Basisches Antimonjodid.

Buchner d. J. [1]) hat gezeigt, dass das gelbe Pulver, welches beim Behandeln von pulverisirtem Antimonjodid mit Wasser abgeschieden wird, und welches Brandes und Böttger für Sb^2I hielten, dasselbe basische Jodid ist, welches Stein (Jahresb. 1845, S. 243) durch Vermischen von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit Jodtinctur krystallisirt erhalten hatte.

1) Buchn. Repert. 2 R. XLIII, 358.

Basisches Chromchlorid.

Peligot [1]) hat den im vorigen Jahresberichte, S. 265, angeführten Beobachtungen über Chromchlorid noch einige andere hinzugefügt, welche eigentlich keine neue Thatsachen enthalten, die aber eine Bestätigung seiner Ansicht bezwecken, dass $\text{€r}\,\text{€l}^3 + 2\bar{\text{€}}\text{r}$ als $\text{€r}\,O^2\,\text{€l}$, d. h. als Chromoxyd angesehen werden müsse, worin 1 Atom Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist, und $2\text{€r}\,\text{€l}^3 + \ddot{\text{€}}\text{r}$ als $\text{€r}\,O\,\text{€l}^2$ oder als ein Oxyd, worin 2 Atome Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind, oder vielleicht lieber noch, als ein Chlorid, worin 1 Aequivalent durch Chlor durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt ist. Es ist nur ein Phantasiespiel zu Gunsten der metaleptischen Ansichten, nach denen es keine Ungereimtheit sein würde, 5 Atome Chrom, €r + 3Cr, für ein Oxyd, Sulfuret oder Chlorid anzusehen, worin 3 Atome Sauerstoff, Schwefel oder Chlor durch 3 Atome Chrom ersetzt sind.

Einige andere Untersuchungen, welche die Schwerlöslichkeit von $\text{€r}\,\text{€l}^3$ bestätigen, beschliessen die Abhandlung.

Chemische Analyse.
Analyse der Luft und Gemenge von brennbaren Gasen.

Ich führte S. 54 an, dass Bunsen zu der von ihm und Playfair gemeinschaftlich ausgeführten Analyse des Hohofengases eine Verbrennungsmethode dieser Gase mit Sauerstoff angewandt habe, welche sehr wenig zu wünschen übrig zu lassen scheine. Ich will hier eine kurze Darstellung der Methode geben.

Man wendet dazu ein Glasrohr an, welches 18—19 Zoll lang ist, 0,6 Zoll inneren und 0,8 Zoll äusseren Durchmesser hat. Das eine Ende des Rohrs ist zugeschmolzen und dabei sind zwei Platindrähte von der Dicke eines Pferdehaars auf die Weise eingeschmolzen, dass zwischen ihnen in dem Rohre ein

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 294.

elektrischer Funken überspringen kann. Das Rohr ist aussen auf einer Seite in Millimeter getheilt. Zu diesem Zweck wird es aussen mit Wachs und ein wenig Terpenthin überzogen, worin die Theilung mit einer zuverlässigen Theilungsmaschine gemacht wird, so dass der Stich durch das Wachs geht und das Glas entblösst. So getheilt wird es in einen Cylinder von Blei, auf dessen Boden ein schwach erwärmtes Gemisch von Flussspath und concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure entwickelt, eingesenkt und 10 bis 15 Minuten lang darin gehalten. Bekanntlich gibt die Aetzung mit der gasförmigen Säure opake Striche, welche leicht abgelesen werden können, während dagegen die flüssige Säure polirte und daher schwieriger sichtbare gibt.

Der Inhalt des Rohrs wird darauf in der Art bestimmt, dass man ein kleines genau bestimmtes Maas Quecksilber mit der Vorsicht hineingiesst, dass sich zwischen dem Rohre und dem Quecksilber keine Blasen bilden, und den Standpunkt nach Millimeter-Längen aufzeichnet. Damit wird so lange fortgefahren, bis das Rohr getheilt ist. Nach den aufgezeichneten Standpunkten für jedes neu hinzugekommene Maas Quecksilber macht man dann eine Corrections-Tabelle, welche den Werth in Volumen für jedes Millimeter auf der Graduirung angibt, wodurch die Folgen der inneren Ungleichheiten im Durchmesser des Glasrohrs berichtigt werden.

Beim Ablesen des Quecksilber- oder Gas-Volums findet es immer statt, dass das Quecksilber eine convexe Oberfläche hat, welche nach dem ungleichen Durchmesser des Rohrs verschieden ist, und der dadurch veranlasste Fehler beim Ablesen lässt sich nach keiner allgemeinen Formel berechnen. Bun-

sen's Methode, diesen Fehler zu berichtigen, besteht darin, dass er von der Höhe der Erhabenheit abliest, dann zwei oder drei Tropfen von einer schwachen Lösung von Quecksilberchlorid hineinbringt, wodurch die Repulsion zwischen dem Quecksilber und dem Glase verschwindet und die Oberfläche eben wird. Er liest dann wieder ab, um zu erfahren, wie viel von dem Volum des Gases hinzugefügt oder von dem Volum des Quecksilbers von dem Resultat abgezogen werden muss, welches das Ablesen von der convexen Oberfläche gegeben hat. Diese Versuche ein oder ein Paar Mal gut gemacht, gelten für alle Theile des Rohrs gleich, und sie zeigen die Correction, welche nach der Tabelle für das Ablesen von der Höhe der Convexität des Quecksilbers gemacht werden soll. Um den Fehler in dem Ablesen zu vermeiden, welcher dadurch entsteht, dass man das Auge zu hoch oder zu niedrig hält, ist das Rohr mit einem kleinen Spiegel versehen, welcher sich auf und nieder schieben lässt, und den man bis zu der Höhe hinaufschiebt, wo das Ablesen geschehen soll. Wenn man dann beim Ablesen das Auge so hält, dass der Strich, welcher die Convexität im Spiegel berührt, die Oeffnung in der Iris mitten durch zu theilen scheint, so ist alle Parallaxe vermieden. Die Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohrs wird mit der Millimeter-Graduirung an dem Rohre gemessen, und durch Erhöhung oder Senkung des Rohrs, d. h. durch Verlängerung oder Verkürzung der Säule, bekommt man die Convexität des Quecksilbers genau einem Abtheilungsstrich entsprechend. Bunsen erinnert an die Nothwendigkeit, Gasblasen zwischen dem Rohr und dem Quecksilber zu vermeiden, und schreibt dazu die gewöhnliche Methode vor, welche darin be-

steht, dass man das Quecksilber durch ein langes Trichterrohr, welches nach unten hin fein ausgezogen ist, und welches bis auf den Boden des Rohrs hinabreicht, in das inwendig wohl gereinigte und getrocknete Rohr giesst, wodurch das Quecksilber langsam von unten aufsteigen und die Luft vor sich her verdrängen muss.

Beim Abbrennen von Gasgemengen in dem Rohre darf die untere Oeffnung desselben nicht frei sein, weil durch die Explosion leicht Theile von dem Gase herausgeworfen werden können. Diese Oeffnung wird auf folgende Weise verschlossen: Ein völlig ebenes und nicht gar zu dünnes Stück Kautschuck wird auf den Boden des Quecksilbersgefässes gelegt und die untere Oeffnung des Rohrs während der Verpuffung stark darauf gedrückt gehalten. Um die Gasblasen zu vermeiden, welche mit dem Kautschuck in dem Quecksilber niedergeführt sind und sich dann dem Gase in dem Rohre zumischen können, wird das Kautschuck in eine Lösung von Quecksilberchlorid getaucht, ehe man es in das Quecksilber einbringt, wodurch es sich mit einer Schicht von Chlorür bedeckt, und dieses bewirkt, dass das Quecksilber sich vollkommen dicht an seine Oberfläche legt, besonders wenn man das Kautschuck langsam in das Quecksilber hinabdrückt.

Wenn durch die Verbrennung Stoffe gebildet werden, deren Volum durch Wegnahme mit Reagentien bestimmt werden soll, so werden diese in fester Form angewandt, indem man sie in eine Kugelform giesst, z. B. in die gewöhnliche für Pistolenkugeln, wobei man in die geschmolzene Masse einen am Ende gebogenen feinen Klavierdraht von Eisen einsticht, um den man die Kugel erstarren lässt. Chlorcalcium wird auf diese

Weise für die Aufnahme von Wasser und Kalihydrat für Kohlensäuregas angewandt. Wenn diese Kugeln für ihre Anwendung aufbewahrt werden müssen, so geschieht dies in einem Glase mit einem eingeschliffenen und schwach mit Talg bestrichenen Stöpsel. Bei der Anwendung führt man sie mittelst des Drahts durch das Quecksilber in dem Rohre hinauf bis über die Oberfläche desselben. Aber der Draht wird dabei mit einer Luftschicht umgeben, durch welche allmälig im Innern des Rohrs an der Oberfläche desselben Luft hinauf gesogen werden kann. Dies muss dadurch vermieden werden, dass man den Draht, ehe er in das Quecksilber eingeführt wird, völlig metallisch macht und an der Oberfläche mit ein wenig kaliumhaltigen Quecksilber amalgamirt, und dadurch, dass man das freie Ende desselben, so lange die Kugel in dem Rohre ist, unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt erhält.

Wenn es erforderlich ist, vor dem Verbrennen einen Gehalt an Kohlensäure in dem Gase zu bestimmen, so ist es leicht der Fall, dass, nachdem die Kugel von dem Kalihydrat wieder herausgezogen ist, ein wenig Kalihydrat an der Innenseite des Glases haftet, welches, wenn man die Verpuffung in demselben Rohre machen wollte, einen Theil von der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure absorbiren könnte. Daher ist es am besten, die erste Kohlensäuregas-Bestimmung in einem besonderen graduirten Rohre zu machen, und das Gas dann daraus in das Verpuffungsrohr überzuführen.

Ist Elayl- oder ölbildendes Gas in einem Gas vorhanden, welches abgebrannt werden soll, so ist es immer schwierig, das Resultat mit Sicherheit zu berechnen. Es muss daher vorher durch solche Körper

daraus entfernt werden, von denen es absorbirt wird. Ich habe schon S. 68 angeführt, wie Bunsen die Quantität desselben bestimmt, nämlich durch Hindurchleiten des Gases durch Antimonchlorid. Aber es können Fälle vorkommen, in welchen sich diese Methode nicht anwenden lässt, sondern das Gas aus dem Rohre aufgesogen werden muss.

Er bereitet dann durch Vermischen der Pulver von verkohlten und unverkohlten Steinkohlen, wie für die Kohlenleiter in den Bunsen'schen Säulen, eine an einem Platindraht befestigte Kugel, und glüht diese in einer Löthrohrflamme durch; darauf lässt man sie eine Lösung von Zucker einsaugen und erhitzt sie, nachdem das Wasser durch die Hitze ausgetrieben ist, im Reductionsfeuer der Löthrohrflamme, bis der Zucker darin vollkommen verkohlt ist. Diese Kugel lässt man dann ½ Gramm von einem Gemisch von 1 Th. wasserfreier und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure einsaugen, welches davon eingesogen wird, ohne dass sie an der Oberfläche feucht wird. Führt man sie dann in das Gas, so absorbirt sie das Elaylgas. Zeigt sie nach dem Herausnehmen noch ein Rauchen, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, so hat sie eine hinreichende Quantität Schwefelsäure enthalten, um alles Elaylgas zu absorbiren, indem das Rauchen einen Ueberschuss an Schwefelsäure ausweist. Aber bei dieser Absorption dunstet wasserfreie Schwefelsäure in dem Gase ab, und nicht selten bildet sich auch ein wenig schweflige Säure, welche beide entfernt werden müssen. Dies geschieht mit einer anderen Kugel, gegossen aus Gyps, welcher mit braunem Bleisuperoxyd vermischt ist, welche man beim Formen an einen Draht von Eisen oder Platin befestigt. Nachdem diese gehörig von hygroscopischer

Feuchtigkeit befreit worden ist, wird sie in das Gas eingeführt. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Wasser des Gyps und die schweflige Säure mit dem Bleisuperoxyd, so dass beide absorbirt werden.

Um die Sicherheit dieser Methode zu prüfen, welche hauptsächlich auf Volum-Veränderungen des Gases und deren Messung beruht, so hat Bunsen eine Menge von Analysen von atmosphärischer Luft angestellt, deren Einzelnheiten er angegeben hat, und deren Variationen erst auf die Zehntausendtheile fallen. Diese Variationen im Sauerstoffgehalt machen 20,81 bis 20,95 vom Volum der Luft aus, nachdem Kohlensäuregas und Wassergas abgerechnet worden sind. Ein grösserer Durchmesser, als 0,6 Zoll, gab dasselbe Resultat, wie das, welches bei diesem erhalten wurde.

Nachdem ich nun Bunsen's Methode angegeben habe, um diese Untersuchungen auszuführen, würde es mich über die gebührenden Grenzen dieses Berichts führen, wenn ich auch die Einzelheiten seiner Methode mittheilen wollte, nach welcher er die Resultate der Verbrennungsversuche von Gemengen von Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas (CH^4) und Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas berechnet. In dieser Beziehung muss ich die Leser, welche Anwendung davon machen wollen, auf Bunsen's und Playfair's S. 54 citirte Abhandlung verweisen.

Bestimmung des Stickstoffgehalts.

Erdmann und Marchand [1]) haben auf die Vorsichtsregeln aufmerksam gemacht, welche beobachtet werden müssen, wenn man bei Verbrennungsversuchen den Stickstoffgehalt durch unmittelbare Reduction und Aufsammeln des Gases zum Messen bestimmen will, besonders bei solchen Körpern, worin der Stick-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 151.

stoff sich schon im oxydirten Zustände befindet, wie z. B. in den gepaarten Salpetersäuren. Die hauptsächlichste Vorsichtsregel liegt darin, dass man vor das Gemisch mit Kupferoxyd eine Schicht von reinem Kupferoxyd legt, vor dieses eine $\frac{3}{4}$ Zoll lange Schicht von durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirtem Kupfer, und vor diese wieder 5 Zoll lang, blanke Drehspäne von metallischem Kupfer, über welche die Gase geleitet werden, während man die Masse glühend erhält. In Betreff der übrigen, dahin gehörigen Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen, welche zum Zweck hat, darzulegen, dass die ihnen eigenthümliche Modification von Dumas' Methode zur Bestimmung des Stickstoffs eben so sichere Resultate gibt, wie wenn man den Stickstoff in Ammoniak und dieses in Platinsalmiak verwandelt, oder wie die sogenannte Will'sche Methode.

Sie ziehen es vor, zum Austreiben der letzten Spur von Stickgas zweifach-kohlensaures Natron, anstatt kohlensaures Bleioxyd, anzuwenden, ungeachtet der grossen Menge von Wasser, welche das Natronsalz gibt, weil das Bleiweiss essigsaures Bleioxyd enthalten kann. Dabei dürfte jedoch die Frage gestellt werden müssen: Ob nicht in Fällen, wie diese, das kohlensaure Bleioxyd besonders zu diesem Endzweck auf nassem Wege und mit der Vorsicht zu bereiten sei, dass so etwas nicht stattfinden kann?

Melsens [1]) hat einige Bemerkungen über denselben Gegenstand mitgetheilt, welche hauptsächlich den Zweck haben, die Vorsichtsmaasregeln zu bestimmen, welche er beobachtet, und in Betreff welcher ich auf seine Angaben hinweisen muss.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 153.

Kemp [1]) macht darauf aufmerksam, dass es bei der Will'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs zuweilen geschieht, dass bei der Vereinigung des Natrons mit der Kohlensäure in dem hinteren Theile des erhitzten Rohrs so viel Wasser frei und von dem vorderen Theile aufgenommen wird, dass dieser breiähnlich und vorgeschoben wird, oder sonst den Weg für das sich entwickelnde Gas verstopft. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes räth er daher an, anstatt 1 Theil Natronhydrat und 2 Th. Kalk, 1 Th. von dem ersteren und 4 Th. von dem letzteren anzuwenden. Die Will'sche Methode ist, wenn man die Erhitzung des Rohrs vorne anfängt und nach hinten zu fortsetzt, nicht dem von Kemp angeklagten Uebelstande ausgesetzt, aber es ist sonst in der That rationeller so zu verfahren, dass das gebildete Ammoniak nicht die glühenden Theile des Rohrs zu durchströmen braucht, worin es zersetzt werden kann. Inzwischen haben Will's und Varrentrapp's Versuche ausgewiesen, dass man eine solche Zersetzung so gut wie nicht zu befürchten hat.

Kemp macht ferner auf einen Fehler aufmerksam, welcher dadurch entstehen kann, dass bei dem Abdunsten der sauren Salmiakflüssigkeit gleichzeitig andere in der Nähe vorgenommene Operationen Ammoniak entwickeln können, welche von der sauren Flüssigkeit absorbirt werden, was natürlicherweise sorgfältig vermieden werden muss.

Entdeckung geringer Quantitäten von Ammoniak.

Wackenroder [2]) hat folgende Prüfungsmethode angegeben, um geringe Quantitäten Ammoniak zu entdecken. Die gewöhnliche Prüfung, nach welcher man

---

1) Chemic Gaz. Nr. 98. S. 454.

2) Archiv d. Pharm. XLVIII, 30.

über ein Gemische mit Kalk- oder Kalihydrat einen in starke aber nicht rauchende Salpetersäure getauchten Glasstöpsel hält, gibt durch die Dämpfe von salpetersaurem Ammoniak, welche dann sichtbar werden, sehr geringe Quantitäten von Ammoniak an, aber ein Jeder hat sicher die Erfahrung gemacht, dass es Fälle gibt, wo diese Reaction nicht so entscheidend ausfiel, um Ueberzeugung herbeizuführen. Für solche Fälle gibt Wackenroder folgende Methode an: Man bringt das Gemische mit Kali- oder Kalihydrat auf ein Uhrglas, welches davon höchstens nur bis zur Hälfte gefüllt wird, legt ein Stück Löschpapier darüber, tropft auf dieses ein Paar Tropfen von einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder von einem Manganoxydulsalze, und überdeckt es mit einer Glasplatte. Das Ammoniak, welches sich dann allmälig entwickelt, wird von der Flüssigkeit in dem Papiere condensirt, wobei sich das Kupfersalz blau und das Mangansalz gelb oder braun färbt, in Folge der Bildung von Manganoxydul. Dies heisst, eine Entwickelung allmälig zu sammeln, welche zu schwach war, um augenblicklich deutlich bemerkt werden zu können.

Bestimmung der Kohlensäure. Brunner [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Bestimmung des Kohlensäuregehalts in kohlensauren Salzen alle Versuche darauf hinausgehen, die Quantität der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust durch ihr Weggehen zu bestimmen, dass aber kein Vorschlag gemacht worden ist, sie aufzufangen und durch Wägung zu bestimmen.

Brunner hat dazu einen Apparat angegeben, welcher ohne Zeichnung nicht beschrieben werden

1) Poggend. Ann. LXVIII, 272.

kann, worin das entwickelte Gas zuerst über Bimstein mit Schwefelsäure getrocknet und darauf durch ein Rohr geführt wird, welches unvollkommen in Hydrat verwandelten kaustischen Kalk enthält. Nachdem die Flüssigkeit in der Flasche, worin die Kohlensäure ausgetrieben wird, einen Ueberschuss an Säure bekommen hat, wird das darin zurückgebliebene Kohlensäuregas durch einen Strom von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft ausgetrieben, indem man diese so rasch durch die schwach erwärmte Flüssigkeit gehen lässt, dass in 1 Secunde zwei Luftblasen durchstreichen, bis alle Kohlensäure daraus entfernt ist. Der Kalk nimmt die Kohlensäure so vollständig auf, dass wenn man diese Luft von dem Apparate durch Kalkwasser streichen lässt, dieses nicht im Geringsten getrübt wird.

1,771 Gr. frisch geglühetes kohlensaures Kali vermehrten das Gewicht des Kali's um 0,564 Gr. Kohlensäure. Nach der Rechnung enthält das Salz 0,56396 Gr. Kohlensäure.

Die Idee ist vortrefflich und muss zu einer weit grösseren Genauigkeit führen, wie die gewöhnliche Methode.

Entdeckung von Brom in Jodkalium.

Nachdem der Preis des Jods in Frankreich um 6—7 Mal höher gestiegen ist, als er vorher war, hat man angefangen, das Jodkalium mit Bromkalium zu verfälschen, und selbst mit salpetersaurem Natron. Gouibourt[1]) hat gezeigt, dass man in einer Lösung von Quecksilberchlorid ein leicht anwendbares Reagens zur Entdeckung dieser Verfälschung hat. Das Chlorid fällt nicht Bromkalium, aber es gibt mit Jodkalium einen rothen Niederschlag. Tropft man die

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 79.

Chloridlösung in eine Lösung von beiden Salzen, so erhält man, wenn Brom vorhanden ist, einen gelben Niederschlag, welcher sich wieder auflöst, bis er nach fortgesetztem Eintropfen beständig wird und die Farbe von Bleiglätte behält. Von reinem Jodür wird er roth. Wird die Fällung fortgesetzt, so erhält man Quecksilberjodid, welches in wenigen Augenblicken roth wird. Eine noch zuverlässigere Methode ist nach Personne[1]) folgende: Man vermischt die Lösung des verdächtigen Jodürs mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss und leitet schwefligsaures Gas hinein, bis die Flüssigkeit anfängt danach zu riechen. Dabei fällt Kupferjodür nieder, während das Brom in der Lösung bleibt. Das Kupferjodür gibt nach dem Waschen und Trocknen das Gewicht des Jods in dem Salze zu erkennen. Versetzt man darauf die filtrirte Flüssigkeit mit mehr von dem Kupfersalze, und leitet von Neuem schwefligsaures Gas in die erhitzte Flüssigkeit, so lange sich ein neuer Niederschlag bildet, so erhält man Kupferbromür, welches ebenfalls gewaschen und gewogen wird. Will man sich blos überzeugen, ob Brom vorhanden ist, so giesst man ein wenig von der von Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit in ein Probirglas, setzt Aether und darauf Chlorwasser hinzu; nach gehörigem Umschütteln sammelt sich dann in der Röhre der Aether durch Brom gelbroth gefärbt oben auf an.

Prüfung der Reinheit des Jodkaliums.

Berthet[2]) hat eine Methode aufzufinden gesucht, um Jodüre auf ihre Reinheit zu prüfen, welche sich darauf gründet, dass wenn man ein lösliches Jodür mit freier Schwefelsäure vermischt, und dann ein jod-

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 279.

2) Revue industr. et Scientif. XXIV, 394.

saures Salz hinzusetzt, aus 1 Atom jodsaurem Salz und 5 Atomen von dem Jodür der ganze Jodgehalt ausgefällt wird, während die Schwefelsäure mit der Basis beider Salze verbunden aufgelöst bleibt.

Löst man ein bestimmtes Gewicht Jodkalium in Wasser auf, setzt mehr Schwefelsäure hinzu, wie zur Sättigung des dadurch sich bildenden Kali's erforderlich ist, und tropft dann eine sogenannte titrirte Lösung von jodsaurem Natron hinzu, bis kein Jod mehr niederfällt, so kann man aus der verbrauchten Quantität von jodsaurem Natron berechnen, wie viel von dem aufgelösten Salze Jodkalium gewesen ist, und folglich auch wie viel fremdes Salz darin vorhanden war.

Die Prüfungsmethode scheint besser zu sein, als sie es wirklich ist, denn ob alles Jod ausgefällt worden ist, erfährt man auf keine andere Weise als dadurch, dass man von Zeit zu Zeit das freie Jod durch Hitze aus der Flüssigkeit austreibt, so dass diese wieder farblos wird, und ist das Jodür mit einem Bromür oder Chlorür vermischt, so werden auch diese durch die Jodsäure zersetzt.

Prüfung auf Cyanwasserstoffsäure.

Taylor [1]) gibt als Prüfung auf vorhandene Cyanwasserstoffsäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen an, dass man ein wenig von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas giessen und ein anderes mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetes darüber legen soll. Man findet dann nach einiger Zeit auf dem oberen Glase Cyansilber gebildet in Gestalt von weissen Flocken. Hat man ein grösseres Volum, so giesst man es in eine Flasche mit weiter Oeffnung, und hängt darin ein Uhrglas mit salpetersaurem Silberoxyd nahe über der Flüssigkeit auf. Das Beste wäre in diesem Falle

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 329.

wohl, die Flüssigkeit in eine Retorte zu giessen, ein wenig salpetersaures Silberoxyd in die Vorlage zu bringen, und durch gelinde Erhitzung den ganzen Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in diese überzutreiben.

Austin[1]) gibt folgende Prüfung an, um zu erfahren, ob der erhaltene weisse Niederschlag auch wirklich Cyansilber ist. Man vermischt ½ Gran davon mit wenig Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, schmilzt das Gemisch in einem Löffel von Eisen oder Platin, löst nach dem Erkalten die Masse in ½ Unze Wasser, sättigt das freie Alkali mit Salzsäure, vermischt einen Theil von der Flüssigkeit mit der Lösung von einem Kupfersalz, wodurch dann braunes Kupfereisencyanür gebildet wird, und den anderen Theil mit einer Lösung von Eisenchlorid, welches dann Berlinerblau bildet.

Bei dieser vorgeschlagenen Behandlung des Cyansilbers ist die Erinnerung zu machen, dass wenn aus dem Cyansilber Kaliumeisencyanür gebildet werden soll, ein grosser Theil von dem Cyan zerstört wird, um Eisenoxyd und Kali zu Metallen zu reduciren. Es wäre daher besser, Eisenfeile und ameisensaures oder essigsaures Kali, anstatt Eisenoxyd und kohlensaures Kali, anzuwenden.

Unterscheidung von Baryt- und Strontianerde.

Chapmann[2]) gibt folgende Methode an, um Baryterde und Strontianerde von einander zu unterscheiden. Man schmilzt in dem Oehr eines Platindrahts vor dem Löthrohre ein wenig kohlensaures Natron mit einer Spur von Braunstein im Oxydationsfeuer, so dass die Masse beim Erkalten grün wird. Setzt man dann von der schwefelsauren Erde so viel hinzu, als die Perle lösen kann, so bleibt sie grün oder

1) Chem. Gaz. Nr. 87, p. 220.
2) Das. Nr. 91 p. 299.

blau von mangansaurem Baryt, wenn das Salz Baryterde enthält; war es aber schwefelsaure Strontianerde, so bildet sich mit dieser kein mangansaures Salz, sondern die geschmolzene Kugel ist nach dem Erkalten dunkelgrau oder braun.

Auf nassem Wege erhält man eine Probe, wenn die schwefelsaure Erde in einem Platinlöffel mit 3—4 Th. Chlorcalcium zusammengeschmolzen und die erkaltete Masse in wenigem siedendem Wasser aufgelöst wird. Dann giesst man die Lösung in ein Probirglas und setzt chromsaures Kali hinzu: ist Baryterde vorhanden, so schlägt sich chromsaure Baryterde nieder, während Strontianerde und Kalkerde dadurch nicht gefällt werden.

Scheidung der Thonerde von Eisenoxyd.

Knop [1]) hat gefunden, dass wenn man zur Scheidung von Thonerde und Eisenoxyd ein wenig Ammoniumsulfhydrat hinzusetzt, so dass sich das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt, sich keine Spur davon in dem Kali auflöst. Man lässt das Schwefeleisen sich absetzen, und wenn die Lösung rein gelb ist, so schlägt sich die Thonerde daraus mit einer ungewöhnlichen blendenden Weisse nieder, besonders wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt und die Erde daraus nach Malaguti's und Durocher's Vorschrift, S. 84, mit Ammoniumsulfhydrat ausfällt.

Prüfung des Mangansuperoxyds auf seine Reinheit.

Levol [2]) stellt die Prüfung des Braunsteins nach folgenden Principien an: 1 Atom Mangansuperoxyd, $\ddot{\mathrm{Mn}}$, gibt mit Salzsäure so viel Chlor, dass 2 Atome Eisenchlorür dadurch in 1 Atom Eisenchlorid verwandelt werden können.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 58.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 26.

mit Kalihydrat im Ueberschuss versetzt, bis das Bleioxyd wieder aufgelöst ist. Bleisalze werden direct im Kalihydrat aufgelöst. Die Lösung wird dann mit einer titrirten Lösung von einfach Schwefelnatrium versetzt, welche auf die Weise titrirt ist, dass man die Quantität bestimmt, welche zur Ausfällung von 1 Gramm Blei erforderlich ist. Damit wird die unfiltrirte Lösung so lange vermischt, als sich noch ein rein schwarzer Niederschlag bildet. Zinn, Antimon und Arsenik werden, wenn sie zugleich in der Kalilösung vorhanden sind, nicht mit dem Blei ausgefällt. Ob Zink vorhanden ist, erkennt man daraus, dass der Niederschlag weiss wird. Gegenwart von Wismuth macht die Probe unbrauchbar. Kupfer fällt mit dem Blei nieder, und erfordert besondere Behandlungen, in Betreff welcher ich auf die Angabe verweise.

Fällung des Blei's mit Schwefelwasserstoff. A. Vogel [1]) schreibt vor, nach dem Ausfällen des Blei's durch Schwefelwasserstoff das Gemisch nicht zu erwärmen, um das Schwefelblei besser sammeln zu können, weil wenn das Blei genau aus Essigsäure gefällt worden ist und man die Flüssigkeit erwärmt, sich ein wenig von dem Ausgefällten wieder auflöst, so dass sie sich von Neuem durch Schwefelwasserstoff trübt. Das Factum mag richtig sein, aber der Rath ist doch nicht richtig. Die Ausfällung muss geschehen, bis die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, und sie muss dann in einem verschlossenen Gefässe bis zu ungefähr + 60° erwärmt werden, wenn man sicher sein will, dass dem Niederschlag kein schwefelbasisches Salz eingemischt ist, welches beim Waschen zersetzt wird.

---

1) Buchn. Rep. Z. R. LXI, 360.

Bestimmung des Kupfergehalts durch titrirte Ausfällung.

Pelouze [1]) hat eine Methode beschrieben, um mittelst einer titrirten Lösung Kupfer auf eine solche Weise auszufällen, dass die Methode zu Analysen von Kupfererzen, Kupfermünzen und Kupferverbindungen im Allgemeinen angewandt werden kann. Diese Methode hat eine weit grössere Zuverlässigkeit, wie die, welche ich im Vorhergehenden angeführt habe, und sie ist von Pelouze vollständig ausgearbeitet worden. Das Verfahren dabei hat auch Veranlassung zu den im Vorhergehenden angeführten Versuchen gegeben, auch für andere Metalle entsprechende Methoden zu finden.

Die Methode von Pelouze besteht in der Kürze darin, dass man das Kupfer in ein Salz verwandelt, dieses in einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak auflöst, die Lösung in einer Temperatur von + 70° bis + 80° erhält, und während dessen eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium, $\acute{N}a$, hineintropft, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Der Verbrauch des Fällungsmittels weist den Kupfergehalt aus. Die Temperatur darf weder viel niedriger noch viel höher als + 75° sein, während die Fällung geschieht.

Diese Schwefelnatriumlösung wird so bereitet, dass man gewaschenes Schwefelwasserstoff in eine Lösung von kaustischem Natron von 1,33 specif. Gewicht leitet, bis der grössere Theil von dem aufgelösten Hydrat in Gestalt von Schwefelnatrium auskrystallisirt ist, wovon der oberste Theil gewöhnlich einen Stich ins Gelbe hat. Man giesst die Lauge ab, entfernt die kaustische Mutterlauge durch Abwaschen mit geringen Quantitäten kalten Wassers, so wie auch

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVI, 416, XVII, 393.

die gelben Krystalle, und lässt die farblosen einige Augenblicke abtropfen. Von dem farblosen Schwefelnatrium werden 135 bis 140 Grammen in so viel luftfreiem Wasser aufgelöst, dass die Lösung einen Liter im Volum beträgt. Dabei setzt sich häufig ein wenig schwarzes Schwefelblei ab, welches als schwefelsaures Salz mit dem Natron verbunden war, hineingekommen bei den technischen Operationen im Grossen zur Bereitung desselben. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie in eine Flasche abgehebert, und dann auf die Weise titrirt, dass man 1 Gramm reines Kupfer in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und nach dem Erhitzen bis zu + 70° bis höchstens + 80° unter dem gewöhnlichen Abmessen mit der Probeflüssigkeit vermischt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Durch eine wiederholte Probe überzeugt man sich von der Richtigkeit der Ausführung. Man erhält jedoch keine grössere Präcision, als dass man ungefähr auf ½ Procent sicher werden kann. Die Probe erfordert 8 bis 12 oder 15 Minuten. Beim Erhitzen muss zuweilen noch mehr Ammoniak zugesetzt werden, um das was davon mit einer Art Sieden weggeht, zu ersetzen.

Man thut wohl, zwei Probeflüssigkeiten zu haben, von denen die zweite, welche 10 Mal mehr verdünnt ist, zur Beendigung der Fällung angewandt wird.

Will man Kupferlegierungen prüfen, welche Zinn oder Antimon enthalten können, so werden die Oxyde von diesen Metallen durch das Ammoniak ausgefällt, aber sie enthalten dann immer Kupferoxyd. Dies vermeidet Pelouze dadurch, dass er die Lösung mit ein wenig salpetersaurem Bleioxyd vermischt, dessen Bleioxyd beim Ausfällen mit Ammoniak das Kupfer-

oxyd ersetzt, welches dagegen von der Lösung aufgenommen wird.

Ist Zink vorhanden, so fällt das Kupfer zuerst ziemlich scharf nieder, und darauf kommt ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, welcher sich nicht bilden kann, so lange eine Flüssigkeit noch Kupferoxydsalz in Auflösung hält, und schlägt man sie zusammen nieder, so kann man aus dem noch feuchten Niederschlage das Schwefelzink mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Ammoniak ausziehen, indem sich dann salpetersaures Zinkoxyd-Ammoniak bildet, während das Kupfer mit Schwefel in Verbindung tritt.

Ich habe schon, S. 107, angeführt, dass das ausgefällte Schwefelkupfer ein früher unbekanntes Oxysulfuret ist $= \dot{C}u + 5\acute{C}u$, welches Pelouze bei dieser Gelegenheit entdeckte.

In Betreff der Einzelheiten für die Manipulation bei diesen Versuchen, so wie der Resultate der zur Prüfung der Methode auf ihre Zuverlässigkeit angestellten Analysen von Kupfererzen, Kupfersalzen, Bronzen und Kupfermünzen, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Entdeckung von Kupfer bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Filhol [1]) versetzt den organischen Körper, worin Kupfer vermuthet wird, mit verdünnter Schwefelsäure und kocht ihn. Darauf wird die Lösung abfiltrirt, concentrirt und ein reiner Zinkstreifen, welcher mit einer Spirale von reinem Platindraht umgeben ist, hineingesteckt. War die Flüssigkeit kupferhaltig, so ist das Platin sehr bald mit einer Kupferschicht überzogen.

Probirung des quecksilberhaltigen Silbers.

Bei der Silberprobe auf nassem Wege findet es,

1) Chem. Gaz. Nr. 87, p. 220.

wenn das Silber Quecksilber enthält, statt, dass, ungeachtet das Quecksilber bei der Auflösung in Oxyd übergeht, beim Vermischen mit einer Kochsalzlösung eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorsilber niederfällt, welche das Resultat unbrauchbar macht. Levol [1]) hat gefunden, dass dieses vermieden werden kann, wenn man essigsaures Ammoniumoxyd hinzusetzt auf die Weise, dass man die Silberlösung mit kaustischem Ammoniak vermischt, darauf einen guten Theil von der Kochsalzlösung hinzufügt, das Ammoniak mit Essigsäure sättigt, wobei Chlorsilber niederfällt, und nun die Ausfällung auf gewöhnliche Weise fortsetzt; wodurch man dann ein richtiges Resultat bekommt. Er glaubt, dass die Ursache davon darin liege, dass sich ein basisches Salz von essigsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak bilde, woraus das Quecksilberoxyd durch das Kochsalz nicht mit niedergerissen werde. Gay-Lussac [2]) hat die Angabe richtig, die Erklärung aber unrichtig gefunden. Man kann vor dem Ausfällen sowohl neutrales essigsaures Ammoniumoxyd als auch neutrales essigsaures Natron der Silberauflösung zusetzen, und das Resultat der Prüfung wird in Rücksicht auf den Silbergehalt eben so richtig. Es ist hier nicht die Gegenwart des Ammoniaks, sondern die der Essigsäure die Ursache, weshalb das Quecksilberoxyd aufgelöst erhalten wird.

Quantitative Scheidung von Zinn und Arsenik.

Die Trennung von Zinn und Arsenik hat bis jetzt zu den grössten analytischen Schwierigkeiten gehört, indem keine recht zuverlässige Methode dafür gefunden ist. Levol [3]) hat eine solche Methode angege-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 504.
2) Das. XVII, 232.
3) Das. XVI, 493.

ben, welche ziemlich den Zweck zu erfüllen scheint. Er fand, dass Zinn, welches $\frac{1}{20}$ bis höchstens $\frac{1}{12}$ Arsenik enthält, den ganzen Arsenikgehalt in Gestalt von arseniksaurem Zinnoxyd zurückhält, wenn man es mit Salpetersäure oxydirt, ohne dass sich weder von dem Zinn noch von dem Arsenik in der Säure auflöst.

Diese Verbindung sieht nach dem Trocknen wie grob zerstossenes Glas aus, und beim Glühen wird sie schwarz.

Man bringt sie nach dem Glühen und Wägen in ein kahnförmiges Gefäss, schiebt sie mit diesem in ein Glasrohr und erhitzt dieses bis zum dunklen Glühen, während Wasserstoffgas, welches durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geht, um völlig von Arsenik befreit zu werden, darüber geleitet wird. Die Reduction geschieht leicht, und das Arsenik sublimirt sich in Gestalt von einem Metallspiegel in den kälteren Theil des Rohrs. Das Zinn wird zu geschmolzenen Kugeln reducirt. Die Stelle, auf welcher das Arsenik sitzt, wird abgeschnitten, gewogen, das Arsenik daraus aufgelöst, und das Rohr wieder gewogen, wo dann der Verlust das Gewicht des Arseniks ausweist.

Das reducirte arsenikhaltige Zinn wird in Salzsäure aufgelöst, das dabei sich entwickelnde Gas durch kaustisches Kali geleitet, um die mitführende Salzsäure darin zurückzuhalten, und dann in eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, worin sich das Arsenik auflöst, unter Ausfällung von Silber. Ein wenig fester Arsenikwasserstoff bleibt ungelöst. Dieser wird gut ausgewaschen, in Salpetersäure aufgelöst und mit Silberlösung vermischt. Aus dieser Flüssigkeit wird das Silber durch Kochsalz im Ueberschuss

niedergeschlagen und darauf das Arsenik durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelarsenik wird gewaschen, getrocknet, gewogen und als $\overset{\prime\prime\prime}{As}$ berechnet.

Ich glaube, dass diese Methode viel an Sicherheit gewinnen würde, wenn das Arsenikwasserstoffgas über glühendes, durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer, dessen Gewicht vorher bestimmt ist, geleitet würde, wodurch, anstatt der weniger zuverlässigen Bestimmungsweise von $\overset{\prime\prime\prime}{As}$, nur die geringe Quantität von ungelöstem festen Arsenikwasserstoff übrig bliebe.

Levol wendet diese Methode auch zur Bestimmung des Arsenikgehalts in Kupfer an, indem er der Kupferlösung eine Auflösung von Zinnoxydul in Salpetersäure zusetzt und das Gemische kocht, bis sich arseniksaures Zinnoxyd daraus niedergeschlagen hat, was er dann auf dieselbe Weise behandelt, ohne die Uebelstände zu bezeichnen, welche dabei dadurch entstehen müssen, dass sich Kupferoxyd mit dem Zinnoxyd niederschlägt.

Er hält seine Methode auch anwendbar, wenn Antimon und Arsenik zusammen mit Zinn oder mit Glockenmetall verbunden vorkommen. Aber er behandelt diese Anwendung nur mit wenigen Worten, und scheint nicht angenommen zu haben, dass das bei der Auflösung des antimon- und arsenikhaltigen Zinns in Salzsäure weggehende Gas auch Antimonwasserstoffgas enthält, was doch natürlich stattfinden muss, und was die Prüfung sehr bedeutend erschwert.

Fällung der Arseniksäure.

Levol [1] hat ausserdem auf die Anwendung von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde aufmerksam ge-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 501.

macht, um Arseniksäure eben so, wie Phosphorsäure niederzuschlagen, wobei es insbesondere nützlich zu sein scheint, wenn man Arseniksäure und arsenige Säure quantitativ zu scheiden hat. Die Schwierigkeiten, welche durch zu viel hinzugekommenes Talkerdesalz entstehen können, sind dabei nicht in Betracht gezogen worden.

Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken.

Cotterau [1]) gibt folgende leichte Methode an, um Arsenikflecke von Antimonflecken, welche bei der Marsh'schen Probe erhalten werden, zu unterscheiden. Man legt einige kleine Phosphorstücke von einander entfernt auf eine Tasse und bedeckt diese mit der, auf welcher die Flecken erhalten waren. Nach 4 bis 5 Stunden verschwinden die Arsenikflecken, aber die von Antimon bleiben ein Paar Wochenlang unverändert, wiewohl auch sie sich zuletzt verlieren.

Liegt hier wohl eine Wirkung von neugebildetem Ozon zu Grunde, welches das Arsenik höher oxydirt und erst später auf das Antimon wirkt?

Goldmann's Eudiometer.

Goldmann [2]) hat ein Instrument beschrieben und abgebildet, welches er *Endiometer zur Bestimmung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft* nennt, und welches keinen anderen Entzweck hat, als das Volum von Kohlensäuregas, welches von Kalkwasser absorbirt wird, zu messen, relativ zu dem übrig gebliebenen Gase. Es ist ganz untauglich zu diesem Zweck, indem das Gas durch Wasser hineingeführt wird, dessen Absorptionsvermögen nicht berücksichtigt wird, und Jeder, welcher im Geringsten mit Gasversuchen geübt ist, macht die Operation viel siche-

---

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 330.
2) Poggend. Ann. LXVII, 293.

rer, ohne eines besonders dazu bestimmten kostbaren Instruments zu bedürfen.

Louyet's Quecksilberwanne.

Louyet [1]) hat eine Quecksilberwanne beschrieben, welche weniger Quecksilber erforderlich macht, wie eine gewöhnliche. Sie ist von starkem Eichenholz und hat eine parallelepipedische Form. Der Boden ist mit einer Platte von mattgeschliffenem Spiegelglas bedeckt. An dem einen Ende hat diese Glasplatte einen kurzen Ausschnitt von der Gestalt einer etwas breiten Rinne, und hier ist auch das Holz ein wenig vertieft. Als Glasglocken werden starke Glasflaschen mit eingeschliffenen Stöpseln angewandt, deren Boden abgesprengt ist, und worauf der Rand so abgeschliffen ist, dass er luftdicht auf den Glasboden schliesst. Wenn ein solcher Glasbehälter mit Quecksilber gefüllt werden soll, so drückt man sie fest auf die Glasplatte, zieht den Stöpsel oben ab, füllt sie von oben mit Quecksilber, und setzt, wenn die Flasche angefüllt ist, den mit ein wenig Fett bestrichenen Stöpsel wieder fest ein. Dann ist nicht mehr Quecksilber erforderlich, als gerade den Glasboden zu bedecken, um die Flasche über die Rinne schieben zu können, wo das Gas mittelst eines Rohrs eingeleitet wird. Wenn die Flasche dann mit Gas angefüllt ist, so zapft man das Quecksilber aus der Wanne durch einen Hahn von Eisen ab, um es zur Füllung einer zweiten anzuwenden. Die Möglichkeit, mit geringen Mitteln viel auszurichten, ist in den Wissenschaften von grösserer Wichtigkeit, als diejenigen glauben, welche es nicht der Mühe werth halten, sich mit Forschungen zu beschäftigen,

1) Phil. Mag. XXVIII, 406.

wenn sie nicht mit vollkommenen und kostbaren Apparaten versehen sind.

Reinigung der Retorten.

Als eine vortreffliche Methode zur Reinigung von Retorten gibt Reinsch[1]) an, dass man, anstatt Sand, wodurch sie häufig Risse bekommen, die sich beim Gebrauch in Sprünge verwandeln, eine handvoll erbsengrosser Stücke von Steinkohlen anwenden und diese auf der Innenseite der Retorte mit Wasser bewegen soll. Ist es erforderlich, so kann man anstatt des Wassers auch kaustische Lauge oder eine Säure und selbst concentrirte Schwefelsäure anwenden.

---

1) Journ. für pract. Chem. XII, 367.

Bergkrystalls, welcher 13,218 Gr. wog, und fand es = 2,653. Er zerschlug ihn dann in Stücke, rieb einen Theil derselben zu Pulver, und wog sie darauf nach der angeführten Methode in der doppelt kegelförmigen Büchse, wobei die Variationen nur in die dritte Decimalstelle fielen. Erst wenn nur $\frac{1}{8}$ Gramm davon gewogen wurde, zeigte sich die Abweichung, dass das specif. Gewicht zu 2,666 ausfiel.

Polymerische Isomorphie.

Scheerer [1]) nennt die von ihm entdeckte neue Art von Isomorphie bei Mineralien, Jahresb. 1847, S. 54 und 329, polymerische Isomorphie.

Er hat eine grosse Anzahl von Mineral-Analysen [2]) durchgegangen, bei denen er diese Art von Isomorphie für anwendbar hält, und hat eine Art von Formeln aufgestellt, welche eine solche Isomorphie bezeichnen sollen. Wir erinnern daran, dass in den Verbindungen von Talkerde oder in diesen der sogenannten Magnesia-Metalle (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink) mit 1 At. Sauerstoff der Hinzutritt von 3 Atomen Wasser dieselbe Veränderung in der Krystallform der Verbindung bewirkt, wie durch den Hinzutritt von 1 Atom $\dot{M}$. Um dann den Grund für die Isomorphie darzulegen, fügt er $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers zu dem der Basis, und bezeichnet eine dadurch entstandene isomorphe Basis mit ihrem gewöhnlichen Symbol eingeschlossen in Parenthese-Zeichen. So z. B. sind nach Scheerer's Ansicht Olivin und krystallisirter Serpentin aus diesem Grunde isomorphe Mineralien, wie ich im vorigen Jahresberichte, S. 328, anführte. Die Formel des Olivins ist $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ und die des Ser-

1) Öfversigt af. K. Vet. Ak. Förhandlingar. IV, 69.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 319—381.

tins wird dann $(\dot{Mg})^5\dddot{Si}$, wobei die Parenthese ausdrückt, dass in $\dot{Mg}$ ein Theil isomorph ersetzt ist, durch eine Wasserquantität, welche 3 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die dadurch ersetzte Quantität Talkerde. Er glaubt gefunden zu haben, dass 1 Atom Kupferoxyd in derselben Art durch 2 Atome Wasser ersetzt wird. Der Kieselmalachit $= \dot{Cu}^5\dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$ wird von ihm als isomorph mit dem Serpentin betrachtet, und da 6 Atome Wasser nach seiner Ansicht zur Form auf dieselbe Art beitragen, wie 3 At. Kupferoxyd, so legt er sie zu diesem Oxyd, und erhält dadurch die Formel $(\dot{Cu})^6\dddot{Si}^2 = (\dot{Cu})^3\dddot{Si}$, welche der Formel für den Serpentin analog ist, weshalb Scheerer auch den Kieselmalachit Kupferserpentin nennt.

Als der Lehre von polymerischer Isomorphie angehörig hat Scheerer ausserdem auch eine auf sorgfältige Analysen sich gründende Idee v. Bonsdorff, von Neuem wieder aufgenommen, nämlich dass 3 At. Thonerde, wenn sie in Silicaten 2 Atome Kieselsäure ersetzen, die Isomorphie veranlassen, welche so häufig zwischen gewissen Silicaten, mit oder ohne Thonerdegehalt, stattfindet, z. B. in Augit und Hornblende-Arten. Bei der Aufstellung des Grundes für die Berechnung der Isomorphie dieser Mineralien legt er $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoffgehalt der Thonerde zu dem der Kieselerde, und drückt den dadurch gebildeten gemengten elektronegativen Bestandtheil mit $(\dddot{Si})$ aus. Auf diese Weise wird die Formel für die thonerdefreien Augite $= \dot{R}^3\dddot{Si}^2$, und die der thonerdehaltigen $= \dot{R}^3(\dddot{Si})^2$, und die Formel weist die Ursache der Isomorphie nach.

Scheerer hat nach diesen Grundsätzen die Formeln für eine grosse Anzahl von Mineralien be-

rechnet, von denen jedoch nicht alle offenbar isomorph zu sein scheinen, wiewohl nicht so wenige darunter es sind, aber diese vielleicht zu weit ausgedehnte Anwendung einer theoretischen Idee, welche allerdings noch einer fortgesetzten und reiflichen Prüfung bedarf, ehe sie als völlig bewiesen angenommen werden kann, führt doch nichts Nachtheiliges für die Wissenschaft mit sich, weil der Zweck dieser Berechnungen bis auf Weiteres kein anderer sein dürfte, als zu zeigen, wie es sich vielleicht verhalten *kann*, nicht wie es *wirklich ist.*

In Betreff dieser polymerisch-isomorphen Formeln muss ich ausdrücklich hinzufügen, dass sie nur in so fern Werth haben, als sie die Isomorphie erklären, dass sie aber niemals als Repräsentanten mineralogischer Formeln angenommen werden können, weil diese nicht die Krystallform, sondern die Zusammensetzung auszudrücken beabsichtigen, und da das Wasser niemals mit Talkerde, Eisenoxydul u. s. w. identisch wird, gleichwie ein Trialuminat niemals mit einem Bisilicat, so können Formeln, welche deren Vorhandensein verbergen, in der Wissenschaft niemals das Bürgerrecht erreichen als Repräsentanten der Zusammensetzung. Ihre Rolle ist aus, wenn sie für die Krystallform Rechenschaft gegeben haben.

Neue Mineralien. Chiolith.

Hermann[1]) hat ein neues Mineral beschrieben, *Chiolith* genannt, von χιως, Schnee, und λιθος, Stein. Es kommt in der Gegend von Miask in Sibirien vor in der Topas-Grube Nr. 5, und bildet einen Gang im Schriftgranit. Es ist eine dichte weisse Masse, welche aus krystallinisch-körnigen Theilen besteht, gemengt mit späthigen, in welchen es noch einige

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 188.

Durchsichtigkeit hat, so dass es aussieht, als wäre es mit Fett durchtränkt. Die späthigen Theile haben Blätterdurchgänge, welche sich einander unter einem Winkel von 66° schneiden. Hier und da sitzen in Drusenräumen kleine Krystalle, die aber zu klein und zu undeutlich waren, um gemessen werden zu können. Es hat ungefähr die Härte des Flussspaths und zwischen Glas- und Fett-Glanz. Specifisches Gew. = 2,72. Es enthält kein Wasser und schmilzt leichter als Glas. In einem offenen Rohre erhitzt, gibt es reichliche Merkmale von Fluor. Mit Borax und Phosphorsalz schmilzt es zu einem klaren Glas zusammen. Mit Schwefelsäure entwickelt es Fluorwasserstoffsäure, während schwefelsaures Natron und schwefelsaure Thonerde zurückbleiben. Hermann gibt nicht an, wie viel Thonerde und wie viel schwefelsaures Natron er bei der Analyse erhalten hat, sondern nur dass seine Resultate berechnet 18,69 Aluminium, 23,78 Natrium und 57,53 Fluor geben, was vollkommen mit der Rechnung nach der Formel $3NaF + 2AlF^3$ übereinstimmt. Es enthält also gegen das Fluornatrium doppelt so viel Fluoraluminium, wie der Kryolit.

Castor und Pollux.

Breithaupt [1]) hat zwei neue Mineralien beschrieben, welche in dem Turmalin- und Beryll-führenden Granit auf Elba vorkommen. Er hat sie Castor und Pollux genannt. Sie sind einander höchst ähnlich und sehen beide im Ganzen aus, wie ein Quarz von gestörter Krystallisation.

Castor ist farblos, durchsichtig, besitzt Glasglanz, zeigt hier und da Krystallfacetten und hat natürliche Durchgänge nach zwei Richtungen. Er ist ein wenig

1) Poggend. Ann. LXIX, 436.

härter wie Adular, $8\frac{1}{4}$ bis $8\frac{1}{2}$, und sein specif. Gewicht ist 2,39, wodurch er sich vom Quarz unterscheidet, dessen specif. Gewicht = 2,65 ist, und womit er sonst leicht verwechselt wird.

Er gibt beim Glühen im Kolben kein Wasser und behält dabei auch seine Durchsichtigkeit. Dünne Splitter schmelzen zu durchsichtigen, blasenfreien Kugeln, wobei die äussere Löthrohrflamme carminroth gefärbt wird. Von Phosphorsalz wird er mit Zurücklassung eines Kieselskeletts aufgelöst. Das Glas opalisirt beim Erkalten. Borax löst ihn zu einem klaren Glas auf, welches noch heiss einen schwachen Stich ins Gelbe hat, aber nach dem Erkalten farblos ist. Von Soda wird er leicht zu einem klaren Glas aufgelöst, selbst wenn viel Soda hinzukommt. Säuren greifen ihn an. Er besteht nach Plattner's [1]) Analyse aus:

Kieselsäure	78,012	Sauerstoffgehalt . . .		40,527
Thonerde	18,856	. . . . .	8,806	8,994
Eisenoxyd	0,613	. . . . .	0,183	
Lithion	2,760	. . . .		1,522
	100,241			

$= \dot{L}i\,\dddot{S}i + 2\,\bar{\dddot{A}}l\,\dddot{S}i^{3}$. Das Eisenoxyd enthält eine Spur von Mangan und das Lithion eine Spur von Kali und Natron. Der Castor ist das kieselreichste bekannte Silicat.

Der *Pollux* ist farblos und durchsichtig mit Glasglanz, hat wenig Krystallflächen und dieselbe Härte wie der Kastor. Specif. Gewicht = 2,86 bis 2,89. Er gibt im Kolben ein wenig Wasser und bekommt dabei ein opalartiges Ansehen. Beim Glühen wird er weiss und undurchsichtig. Dünne Splitter davon runden sich vor dem Löthrohre ab zu einem blasigen,

1) Poggend. Ann. LXIX, 443.

emailleartigen Glas, wobei sich die äussere Flamme rothgelb färbt. Er gibt mit allen drei Flüssen ein Glas von schwacher Eisenfarbe. Durch Salzsäure wird es in der Wärme ohne Gasentwickelung zersetzt, pulverförmige Kieselsäure zurücklassend. Schwefelsäure entwickelt daraus weder Salzsäure noch Fluorwasserstoffsäure.

Plattner fand ihn zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	46,200		24,001
Thonerde	16,394	7,656	7,920
Eisenoxyd	0,862	0,264	
Kali	16,506		2,798
Natron mit Spuren von Lithion	10,470		2,678
Wasser	2,321		2,063
	92,753		

Worin der grosse Verlust besteht, konnte nicht ausgemittelt werden, da die Quantität des Minerals keine Wiederholung der Analyse gestattete. Aber die gefundenen Bestandtheile passen zu der Formel $\dot{K}\ddot{Si} + \dot{Na}\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}$. Das Wasser entspricht nicht völlig 1 Atom.

Breithaupt [1]) hat ferner ein anderes neues lithionhaltiges Mineral von Catharina Neufang bei Zellerfeld am Harz beschrieben. Er nennt es ***Zygadit***, von ζυγαδην, paarweise, weil alle Krystalle davon als Zwillingskrystalle erkannt wurden. Es ist in einem niedrigen rhombischen Prisma angeschossen, fast tafelförmig, und ist dem Stilbit ähnlich. Es ist ein wenig härter als Skapolith, ungefähr 7 bis $7\frac{1}{2}$. Specif. Gewicht = 2,511 bis 2,512. Nach einer qualitati- Zygadit.

1) Poggend. Ann. LXIX, 441.

ven Prüfung von Plattner enthält es Kieselsäure, Thonerde und Lithion, aber nichts anderes, nicht einmal Wasser.

Diaphanit.

Nordenskiöld [1]) hat ein Mineral aus der bekannten Smaragdgrube am Ural beschrieben, worin es mit Smaragd, Phenakit und Cymophan vorkommt. Er nennt es *Diaphanit*. Es kommt theils weiss und glimmerähnlich, theils in kleinen bläulichen, glasglänzenden, regelmässigen sechsseitigen Prismen vor, ähnlich dem Apatit, ist an den Enden gerade abgestumpft und theilt sich leicht in Blätter, rechtwinklig gegen die Axe. Die Härte = 5,0, höchstens 5,5. Specif. Gewicht = 3,04 bis 3,07. Es gibt im Kolben Wasser, welches brenzlich riecht, während das Mineral dunkler wird. In der Zange wird es durchsichtig, blättert sich auf und schmilzt dann zu einem blasenfreien Email. Von Flüssen wird es zu einem etwas von Eisen gefärbten Glas aufgelöst. Mit zu viel Soda bildet es eine Schlacke.

Es ist von Jewreinoff analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	34,02	Sauerstoffgehalt	17,66
Thonerde	43,33		20,23
Kalkerde	13,11	3,66	
Eisenoxydul	3,02	0,68	4,57
Manganoxydul	1,05	0,23	
Wasser	5,34		4,73

Jewreinoff nimmt Eisenoxydul und Manganoxydul mit der Kalkerde zusammen und berechnet dafür die Formel $2\dot{C}a^2\dddot{S}i + 3\dddot{A}l^2\dddot{S}i + 4\dot{H}$.

1) Bullet. de la Class. phys. mathém. de l'Acad. imp. des Scienc. de St. Petersb. V, 266.

Breithaupt [1]) hat unter dem Namen ***Stannit*** ein Mineral beschrieben, welches von früheren Zeiten her aus den Zinngruben in Cornwall herrührt, und welches Zinnoxyd in einer weniger gewöhnlichen Verbindung enthält. Stannit.

Es ist derb und einer dichten Granatart ähnlich. Die Farbe gelbweiss oder blass isabellgelb. Glanz: Fettglanz bis Diamantglanz. In dünnen Kanten durchsichtig. Härte = $8\frac{3}{4}$. Specif. Gewicht = 3,53 bis 3,558. Plattner fand darin $36\frac{1}{2}$ Proc. Zinnoxyd, und das Uebrige war Kieselerde und Thonerde.

Das Mineral, woraus Hermann die Ilmensäure (S. 97) ausgezogen hat, nennt er [2]) ***Yttroilmenit.*** Es ist schon früher unter dem Namen Yttrotantal von Ilmen angeführt worden. Es kommt an der östlichen Seite des Ilmensee's in einem Granitgange vor, mit Niobit und Monazit. Es ist theils krystallisirt und theils derb. Die derbe Varietät ist in Betreff der Löthrohr-Verhältnisse und im Ansehen vollkommen Rose's Uranotantalit ähnlich. Die krystallisirte bildet theils Krystallkörner, theils rechtwinklige Prismen, zugespitzt mit einem Rhombenoctaëder, so dass sie mit den Krystallen des Niobits isomorph zu sein scheinen. Farbe graubraun, Bruch schwarz, glasartig glänzend, flachmuschelig. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Es ist spröde, hat ein specif. Gewicht zwischen 5,398 und 5,45, decrepitirt im Kolben vor dem Löthrohre, gibt ein wenig Wasser und wird braun, löst sich in Borax zu einem klaren Glas, welches in der äusseren Flamme gelb und in der inneren grün wird. Mit Phosphorsalz geschieht dasselbe, aber in einem Yttroilmenit.

---

1) Poggend. Ann. LXIX.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 119.

guten Reductionsfeuer wird das Glas smaragdgrün. Mit Soda bildet es eine braune Schlacke. Von zweifach-schwefelsaurem Kali wird das Mineral im Schmelzen aufgelöst. In verschiedenen Stücken wurde es ungleich zusammengesetzt gefunden. Die Resultate von zwei Analysen waren folgende:

Ilmensäure	57,813	61,33
Titansäure	5,901	1,50
Ceroxydul, Tantaloxyd	2,273	
Yttererde	18,302	19,74
Uranoxydul	1,869	5,64
Eisenoxydul	13,613	8,06
Manganoxydul	0,330	1,00
Kalk	0,500	2,08
Wasser	—	1,66
	100,601	101,01

Aftonit. L. Svanberg [1]) hat ein neues Silbererz beschrieben, welches in Wermland, in der Gemeinde Wermskog an dem südlichen Gärdsee vorkommt. Es findet sich auf einem Gang, der es in einer hinreichenden Menge führt, um die Bearbeitung zu bezahlen.

Es ist eine Art Fahlerz, aber von einer ungewöhnlichen Zusammensetzung, und da 1 Centner von dem reinen Erz 99 Loth Silber gibt, so hat es Svanberg *Aftonit* genannt, von *αυθονος*, reichlich. Es ist sehr ähnlich dem Fahlerz, nicht krystallinisch, von stahlgrauer Farbe und schwarzgrauem Strich. Specif. Gewicht = 4,87. Es besitzt ungefähr die Härte des Kalkspaths, ist spröde, schmilzt leicht vor dem Löth-

1) Öfvers. af K. Vet. Ak. Förhandl. IV, 85.

rohre und verhält sich ganz ähnlich dem silberhaltigen Fahlerz.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kupfer	32,910	Schwefelgehalt 16,696	21,317
Zink	6,403	3,161	
Silber	3,094	0,460	
Eisen	1,313	0,758	
Kobalt	0,491	0,267	
Blei	0,043	0,607	
Antimon	24,770	. . . .	9,249
Schwefel	30,049		
Gebirgsart	1,292		
	100,375		

$\acute{R}^7 \overset{'''}{Sb} = \acute{R}\overset{'''}{Sb} + 6\acute{R}$. Als eigene Art ist es dadurch characterisirt, dass es nicht, wie das Fahlerz, $\overset{'}{\overline{Cu}}$ enthält, sondern das weniger gewöhnliche $\overset{'}{Cu}$. Es enthält auch zugleich eine Spur von Arsenik.

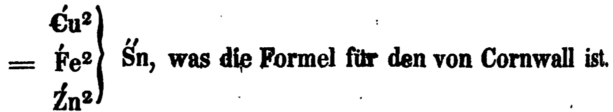
Bekannt gewesene, nicht oxydirte Mineralien. Graphit.

Haidinger [1]) hat in den Meteorsteinen von Ava den bis jetzt unbekannten Umstand beobachtet, dass der Schwefelkies darin durch Graphit ersetzt vorkommt, welcher vollkommen die Krystallform des Schwefelkieses behält. Im Innern einiger dieser in Graphit verwandelten Krystalle fanden sich noch Reste von Schwefelkies.

Eisenarsenikglanz. Plinian.

Breithaupt [2]) hat einen Arsenikkies vom St. Gotthard beschrieben, den er, zu Ehren des Naturforschers Plinius, ***Plinian*** nennt, aus dem Grunde, weil die Krystallisation desselben einer anderen Form anzugehören scheint, wie die beiden bereits bekannten, wo-

1) Poggend. Ann. LXVII, 437.
2) Das. LXIX, 430.



$$= \left.\begin{matrix} \acute{C}u^2 \\ \acute{F}e^2 \\ \acute{Z}n^2 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{S}n,$$ was die Formel für den von Cornwall ist.

Oxydirte Mineralien. Oxyde. Braunsteinarten.

Scheffler [1]) hat nicht weniger als 16 Braunsteinerze von Ilmenau, Elgersburg und Oehrenstock untersucht. Die Arbeit hatte den Zweck, den technischen Werk aller derselben zu bestimmen, und ich muss in Betreff der Resultate auf die Abhandlung verweisen.

Psilomelan.

Rammelsberg [2]) hat durch eine Analyse des Psilomelans aus der Gegend von Heidelberg darzulegen gesucht, dass dieses Mineral, welches Kali, Baryt, Kalkerde, Talkerde, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und etwas mehr Mangan enthält, als dem Superoxyd entspricht, richtigerweise als ein Gemenge von zweifach-manganigsauren Salzen von sowohl Manganoxydul als auch von den übrigen Basen angesehen werden müsse, so dass die Formel dafür $\dot{R}\ddot{M}n^2$ wird. Diese Ansicht hat grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

Arsenik in Eisenocher.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 389, an, dass Walchner Arsenik in Eisenochern gefunden hat. Er hat nachher [3]) das eisenhaltige Mineralwasser von Wiesbaden untersucht und auch darin einen Gehalt an Arsenik gefunden. Dieses Wasser ist darauf ferner von Figuier [4]) untersucht worden, welcher den Gehalt an Arsenik in 100 Liter von dem Wiesbader Wasser auf 4,5 Centigrammen schätzt. Wahrscheinlich ist es darin in Gestalt eines arsenigsauren Salzes enthalten, und fällt mit Eisenoxyd nieder, wenn sich dieses in der Luft oxydirt. (Vgl. J. B. 1847. S. 389. Note).

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 23.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 512.
2) L'Institut Nr. 664, p. 519. 4) Das. Nr 670, S. 367.

Chatin [1]) hat Arsenik und Kupfer in einer eisenhaltigen Quelle im Park bei Versailles gefunden, und berechnet 28 Milligramme arseniger Säure auf 25000 Liter Wasser.

Kupferoxyd.

Die neuen und reichen Kupfererzlager, welche man kürzlich in Australien aufgefunden hat, bieten, wenigstens so weit sie noch durch Tagebau betrieben werden, gegen die gewöhnlichen die Verschiedenheit dar, das Kupfer darin in Gestalt von Oxyd vorkommt, theils gemengt mit Eisenoxyd, theils mit Schwefelkupfer und theils mit Kupferkies, so wie mit mehr oder weniger Gangart. Ronalds [2]) hat darin 15 bis 42 Procent Kupferoxyd oder einen Gehalt von 13,5 bis 38,8 Procent metallischen Kupfers gefunden, die Gangart mit eingerechnet.

Antimonige Säure. Stiblith.

Bekanntlich kommt das Antimon im Mineralreiche sowohl als Oxyd als auch als antimonsaures Antimonoxyd vor, welches früher für antimonige Säure gehalten wurde. Ein solches von Losacio in Spanien ist von Blum [3]) beschrieben und von Delff's analysirt worden. Blum schlägt vor, dasselbe *Stiblith* zu nennen. — Eine andere Endigung als *lith*, von λιθος, Stein, hätte sich besser geeignet.

Hydrate. Nemalit.

Das lange bekannte Mineral *Nemalit*, welches der Entdecker Nuttal als ein durch kohlensaure Talkerde verunreinigtes Talkerdehydrat erkannte, wurde von Thomson analysirt und für ein basisches Talkerde-Silicat erklärt, wofür es seitdem angenommen worden ist. Es ist jetzt aufs Neue von Connel [4]) analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

1) L'Institut Nr. 672, S. 383.
2) Chemic Gaz. Nr. 98. S. 463.
3) Jahrb. f. pract. Pharm. XIII, 65.
4) Edinb. Phil. Journ. XLI, 387.

Talkerde	57,86
Eisenoxydul	2,84
Kohlensäure	10,00
Kieselerde	0,80
Wasser	27,96
	99,46

Connel berechnet danach folgende Formel: $\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H} + 5\dot{Mg}\dot{H}$. Es ist jedoch viel wahrscheinlicher ein Gemenge von Talkerdehydrat mit basischer kohlensaurer Talkerde, gebildet darin als eine Epigenie, in welchem Fall der Kohlensäuregehalt sicher in verschiedenen Stufen variiren wird.

Aluminate. Spinell. Breithaupt [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass der Pleonast, welcher bei Bodenmais vorkommt, unter den gewöhnlichen Bestandtheilen auch Zinkoxyd enthält.

Silicate. Talkerdesilicate. Den im vorigen Jahresberichte, S. 359, angeführten Untersuchungen der Talkarten hat Delesse [2]) noch einige andere hinzugefügt, nämlich 1) den Talk von Rhode-Island, welcher besteht aus:

Kieselsäure	61,75	Sauerstoffgehalt	32,079	15
Talkerde	31,68	. . . . .	12,260	6
Eisenoxydul	1,70	. . . . .	0,387	
Wasser	3,83	. . . . .	4,294	2

$= \dot{Mg}^3\ddot{Si}^2 + 3\dot{Mg}\ddot{Si} + 2\dot{H}$.

2. Einen Steatit von Nyntsch in Ungarn, bestand aus:

Kieselsäure	64,85	Sauerstoffgehalt	33,690	15
Talkerde	28,53	. . . . .	11,353	5
Eisenoxydul	1,40			
Wasser	5,22	. . . . .	4,520	2

$= 5\dot{Mg}\ddot{Si} + 2\dot{H}$.

2) Poggend. Ann. LXIX, 440.

2) Revue industr. et scientif. XXV, 110.

Kühn [1]) hat den Kerolit aus Schlesien analysirt und hat ihn zusammengesetzt gefunden aus: Kerolit.

Kieselsäure	31,26	Sauerstoffgehalt	24,40
Talkerde	46,96	. . . . . .	12,10
Wasser	21,22	. . . . . .	18,86

$= 2\dot{M}g^3\ddot{S}i^2 + 9\dot{H}$. Die variirenden Gehalte von Thonerde, welche Maak und Meidling (Jahresb. 1846, S. 343) darin fanden, scheinen zufällig zu sein.

Derselbe hat auch den Metaxit analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus: Metaxit.

Kieselsäure	43,48	Sauerstoffgehalt	22,51	6
Talkerde	41,00	. . . . . .	15,88	4
Eisenoxydul	2,20	. . . . . .	0,49	
Wasser	12,95	. . . . . .	11,54	3

Wird das Eisenoxydul als zufällig eingemengtes Oxydoxydul betrachtet, so gibt dies die Formel $2\dot{M}g^2\ddot{S}i + 3\dot{H}$.

Jacobson [2]) hat die Staurolithe von drei verschiedenen Fundorten analysirt und hat dabei sehr variirende Resultate erhalten: Staurolith.

	I	II	III
Kieselsäure	32,99	40,35	38,33
Thonerde	47,92	44,22	45,97
Eisenoxyd	16,65	15,77	14,60
Talkerde	1,66	0,10	2,47.

Nr. 1 war von Airolo in der Nachbarschaft des St. Gotthardts; Nr. 2 aus der Bretragne und Nr. 3 von Polewskoi im Ural.

Da alle drei einerlei Krystallform hatten, so scheint es klar zu sein, dass das Krystallisirende darin nicht

1) Ann. der Ch. und Pharm. XIX, 368.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 414.

bloss ein basisches Thonerde-Silicat ist, und dass das Eisenoxyd und die Talkerde auf eine bestimmte Weise der krystallisirenden Verbindung angehören. Wir würden sonst nicht weniger als drei verschiedene Formeln für den Staurolith haben, nämlich $\dddot{Al}^3 \dddot{Si}^2$, $\dddot{Al}^5 \dddot{Si}^4$ und $\dddot{Al}^2 \dddot{Si}$.

Phenakit. Hermann [1]) hat den Phenakit an einem neuen Orte gefunden, nämlich in einer Topasgrube, 5 Werste nördlich von Miask und östlich vom Ilmensee. Er kommt hier mit bläulichen Stilbit und mit Topas in der dortigen Gebirgsart Miassit vor. Auerbach hat eine Zeichnung der vorherrschenden Formeln mitgetheilt, und G. Rose [2]) hat eine allgemeine Uebersicht der Krystallformen des Phenakits geliefert.

Pyrophyllit. Rammelsberg [3]) hat einen characteristischen, farblosen Pyrophyllit aus der Gegend von Spa analysirt, welcher bestand aus:

Kieselsäure	66,14
Thonerde	25,87
Talkerde	1,49
Kalkerde	0,39
Wasser	5,59
	99,48

Rammelsberg glaubt, wahrscheinlich mit grossem Rechte, dass Kalkerde und Talkerde einem dem Pyrophyllit unwesentlichen Doppelsilicat angehören, und gibt daher die Formel $\dddot{Al}\dddot{Si}^3 + \dot{H}$, oder noch genauer $\dddot{Al}^2 \dddot{Si}^5 + 2\dot{H} = \dddot{Al}\dddot{Si}^3\dot{H} + \dddot{Al}\dddot{Si}^2\dot{H}$.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 186.
2) Poggend. Ann. LXIX, 143.
3) Das. LXVIII, 513.

Zirkon.

Henneberg [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass gefärbte Zirkone beim gelinden Erhitzen phosphoresciren, und am stärksten diejenigen davon, welche dadurch farblos werden, so dass von diesen die Lichtentwickelung selbst im Tageslichte sichtbar wird. Sie phosphoresciren nicht mehr als ein Mal. Er fand, das sich das specif. Gewicht derselben durch das Erhitzen von 4,615 auf 4,71 erhöht. Die untersuchten Zirkone wurden analysirt und sie zeigten dabei die gewöhnliche Zusammensetzung.

L. Svanberg [2]) hat ähnliche Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, dass die Zirkone von Expailly nicht im Allgemeinen ihr specifisches Gewicht durch das Glühen verändern, sie mögen dabei Farbe verlieren oder nicht. Das specif. Gewicht derselben fand er = 4,681.

Nachdem er, wie ich im Jahresb. 1846, S. 149 anführte, Norerde in den norwegischen Zirkonen gefunden hatte, verglich er das specif. Gewicht mehrerer Zirkone von verschiedenen Fundorten mit dem constanten specif. Gewicht des Zirkons von Expailly.

1. Der Zirkon von der südwestlichen Seite des Ilmengebirges, 12 Werste von Miask, hatte 4,599.

2. Ein anderer aus derselben Gegend hatte 4,610.

3. Der Zirkon von Fredriksvärn in Norwegen zeigte 4,531.

4. Der Zirkon von Ceylon, welcher aus farblosen, abgenutzten und abgerundeten Körnern bestand, wog 4,453.

5. Der Zirkon aus der Eisengrube zu Soelberg,

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 508.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. IV, 54.

zu Naes' Eisenhütte in Norwegen gehörend, hatte 4,375.

6. Der Zirkon aus dem Gebirge bei der Byströms-Villa im Thiergarten bei Stockholm hatte 4,222.

7. Der Zirkon vom Carthagobacken, Kungsholmen in Stockholm, = 4,072.

Als er dann diese specif. Gewichte unter einander verglich, so zeigte es sich, dass die beiden ersten als gleich angesehen werden können, dass 3 und 4 mit einer Mittelzahl von 0,0765 von einander in der Reihenfolge, wie sie angeführt wurden, abweichen, aber so, dass der fünfte Zirkon um 2 Mal mit dieser Zahl von dem vierten, und der sechste ebenfalls um 2 Mal damit von dem fünften abweicht. Er lässt es im Uebrigen dahin gestellt sein, ob diese Regelmässigkeit mehr als scheinbar ist, was sich wohl durch Wägen der Zirkone von einer grösseren Anzahl von Fundorten ausweisen würde.

Doppelsilicate. Periklin. Haidinger [1]) ist Rose's Ansicht beigetreten, dass Mohs' Periklin nicht als eine eigne Species angesehen werden muss, sondern dass er nur eine Abart von dem Natron-Feldspath, Albit, ist.

Loxoklas. Dagegen hat Breithaupt [2]) einen Oligoklas von Hammond, in dem nordamerikanischen Freistaate New-York, als eine eigenthümliche Species aufgenommen, welche er *Loxoklas* nennt, von λοξος, quer, weil sie einen quergehenden Durchgang hat. Die Analyse wies jedoch aus, dass sie die Zusammensetzung des Oligoklas hat.

Feldspath. In Bezug auf den Einwurf, welcher gegen Fownes' Entdeckung der Phosphorsäure als eine allge-

1) Poggend. Ann. LXVIII, 471.
2) Das. LXVII, 419.

meine zufällige Einmengung in Gebirgsarten gemacht worden ist, hat derselbe [1]) einen Feldspath von Boulay-Bay, Jersey, analysirt, und daraus Phosphorsäure ohne Schwierigkeit ausgezogen.

Riegel [2]) hat eine Menge Zeolithe von Niederkirchen untersucht, nämlich den Skolezit, Mesolith, Mesotyp, Stilbit, Analcim, Prehnit und Laumonit. Seine Resultate stimmen mit denen älterer Analysen überein. Unter diesen kommt ein eigenthümlicher Zeolith von demselben Fundort vor, welchen Breithaupt mit dem Namen ***Osmelit*** bezeichnet, wegen des Thongeruchs, welchen derselbe beim Anhauchen entwickelt. So viel ich weiss, ist er früher nicht analysirt worden. Riegel fand in verschiedenen Stufen davon: Zeolithe. Osmelit.

	1	2	3
Kieselsäure	58,33	59,14	58,00
Thonerde	13,85	7,10	8,33
Kalkerde	10,42	14,85	18,30
Eisenoxyd	1,15	0,90	0,90
Manganoxyd	—	—	0,12
Wasser	16,10	17,40	15,00
	99,85	99,39	100,65

Bei einer so ungleichen Grundmischung kann keine Berechnung für eine Zusammensetzungsformel gemacht werden. Erwägt man sie aber alle drei vergleichend, so zeigt es sich, dass sie zwei Doppelsilicate von $\dot{C}a^3\ddot{S}i$ und $\ddot{A}l\ddot{S}i^2$ enthalten, von denen eines $\dot{C}a^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i^2 + 6\dot{H}$ sein könnte, (die Analyse von 1 gibt $7\dot{H}$) und das andere eine grössere Atomen-Anzahl von $\dot{C}a^3\ddot{S}i$ enthalten dürfte.

1) Chem. Gaz. Nr. 100, p. 495.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XIII, 1.

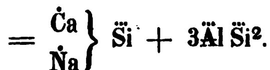
Haydenit. Delesse [1]) hat den Haydenit (Jahresb. 1841, S. 217), eine grünbraune Zeolithart aus der Gegend von Baltimore analysirt, und hat darin gefunden:

Kieselsäure	49,5
Thonerde, Eisenoxyd	23,5
Kalkerde	2,7
Talkerde	Spur
Kali	2,5
Wasser	21,0,

woraus er schliesst, dass er ein Chabasit ist, worin ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersezt ist.

Kalkoligoklas. L. Svanberg [2]) hat den Hafnefjordirt oder Kalkoligoklas als einen Bestandtheil einer Felsart gefunden, welcher in der Umgegend von Sala bei Mellandamsbacken vorkommt. Er hat 2,69 specif. Gewicht und besteht aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,662		31,004
Thonerde	23,276	. . . . .	10,885
Eisenoxyd	1,181	. . . . .	0,354
Kalkerde	5,173	1,474	
Talkerde	0,363	0,140	
Kali	1,745	0,296	. . 3,345
Natron	5,609	1,435	
Glühverlust	1,017		
Unzersetztes	0,818		
	98,884		



$= \left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{N}a\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + 3\dddot{A}l\,\dddot{S}i^2.$

Achmit. v. Kobell hat zu zeigen gesucht, dass die aus

1) Revue industr. et scient. XXV, 107.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. III, 111.

meiner Analyse abgeleitete Formel für den Achmit $= \dot{N}a\,\dddot{S}i + \ddot{\overline{F}}e\,\dddot{S}i^2$ (Jahresb. 1823, S. 94) nicht richtig sein könne, weil er darin 3¼ Proc. Titansäure und ausserdem Eisenoxydul (Jahresb. 1840, S. 307) gefunden habe. Rammelsberg [1]) hat den Achmit auf einen Gehalt an Eisenoxydul untersucht, konnte dieses aber nicht darin entdecken, woraus er den Schluss zieht, dass die Formel richtig ist und dass der Achmit mit Titaneisen gemengt vorkommen kann, in welchem Falle natürlich die Analyse sowohl Titansäure als auch Eisenoxydul geben muss.

Dichroit. Haidinger [2]) hat, ausser einigen neuen Betrachtungen über den Farbenwechsel des Dichroits, die Krystallform desselben in Erwägung gezogen, und ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass der Cordierit, Fahlunit, Weissit, v. Bonsdorff's wasserhaltiger Cordierit, Pinit, Gigantolith, Chlorophyllit, Praseolit und Esmarkit die dem Dichroit angehörige Krystallform haben, und dass, wenn die relativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile abweichen, dies eine Wirkung von Pseudomorphose sein kann.

Thuringit. Rammelsberg [3]) hat den Thuringit von Saalfeld analysirt. Er gibt mit Salzsäure gelatinirte Kieselsäure und besteht aus:

Kieselsäure	22,41	Sauerstoffgehalt . . .	11,64
Eisenoxyd	21,94	. . . .	6,58
Eisenoxydul	42,60	 9,47	9,92
Talkerde	1,16	 0,45	
Wasser	11,89	. . . .	10,57

Dies gibt die Formel $3\dot{F}^3\dddot{S}i + \ddot{\overline{F}}e^2\dddot{S}i + 12\dot{H}$.

1) Poggend. Ann. LXVIII, 505.
2) Das. LXVII, 441.
3) Das. LXVIII, 515.

Zwei Analysen davon gaben ungleiche Resultate:

Kieselsäure	52,28	47,35
Thonerde	7,33	10,27
Talkerde	31,24	24,73
Eisenoxydul	3,79	7,92
Manganoxydul	0,89	2,64
Kalkerde	0,28	—
Wasser	4,04	6,28.

Es ist klar, dass diese variirenden Resultate zu keiner bestimmten chemischen Formel führen. Aber als er die Thonerde als Aluminat von der Talkerde betrachtete, $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs zu dem der Kieselsäure legte, und das Wasser als Talkerde ersetzend annahm, indem $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers zu dem der Talkerde gelegt wird, so bekam er von beiden Analysen die gemeinschaftliche polymerisch-isomorphische Formel $(\dot{R})^3 (\dddot{Si})^2$, welche nach seinen Berechnungen die Formel für eine gleiche Berechnung des Talks ist.

Mineral aus Nachbarschaft von Helsingfors.

Moberg hat in einem Gange eines Gebirges von granitartigem Gneiss an dem Brunnenpark bei Helsingfors ein Mineral gefunden, welches Pipping[1]) unter seiner Leitung analysirt hat.

Es ist graulichgrün gefärbt, höchst ähnlich dem Salit von Sala, grosse Massen bildend von zuweilen 12 Zoll Durchmesser. Es ist nicht krystallisirt, hat aber drei deutliche Durchgänge, welche sich einander unter 90°, 80° und 70°, zuweilen 75° schneiden, ist undurchsichtig, wenig glänzend, hat 3,166 specif. Gewicht und gibt ein weisses Pulver. Der Bruch

1) Undersökning af ett invid Helsingfors funnet Mineral. Acad. Dissert. af K. T. Pipping, under Praes. af A. Moberg. Helsingfors, 1846.

ist splittrig und die Härte die des Feldspaths. Vor dem Löthrohre schmilzt es langsamer und schwieriger als Augit oder Hornblende. Von Borax wird es schwierig mit Eisenfarbe aufgelöst, gleichwie auch von Phosphorsalz, aber mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit Soda schmilzt es zu einer grüngelben Schlacke.

Es besteht aus:

Kieselsäure	57,20	Sauerstoffgehalt		29,72
Kalkerde	21,20			6,06
Talkerde	9,45		3,66	6,52
Eisenoxydul	11,75		2,61	
Manganoxydul	1,15		0,25	
Thonerde	0,20			0,09
	100,95.			

Mit Ausschliessung des Manganoxyduls und der Thonerde entsteht die Formel $3\dot{C}a\dddot{S}i + \left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^2$ oder $CS^3 + \frac{M}{f}S^2$, welche die für den Amphibel oder die Hornblende ist.

v. Kobell [1]) hat das Kupferpecherz von Turinsk analysirt, und es zusammengesetzt gefunden aus: **Kupferpecherz.**

Kieselsäure	9,66	Sauerstoffgehalt	5,01
Kupferoxyd	13,00		2,62
Eisenoxyd	59,00		18,08
Wasser	18,00		16,00

Er hält es für ein Gemenge von Eisenoxydhydrat, $\dddot{F}e^2\dot{H}^3$, mit $\dot{C}u^3\dddot{S}i^2 + 6\dot{H}$. Dass das Kupfer völlig oxydirt ist, zeigt sich daraus, dass sich die Lösung in starker Salzsäure nicht beim Verdünnen trübt.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 208.

Titanate und *Niobate.* Aeschynit.

Hermann [1]) hat den Aeschynit analysirt und hat ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Niobsäure	35,05
Titansäure	10,56
Zirkonerde?	17,58
Eisenoxydul	4,32
Yttererde	4,62
Lanthanoxyd	11,13
Ceroxydul	15,59
Wasser mit einer Spur Fluor	1,66
	100,51

Niobit. Hermann [2]) hat ferner den Niobit (Columbit) in derselben Grube östlich vom Ilmensee gefunden, worin er auch den Ittroilmenit gefunden hatte. Er ist krystallisirt und von Auerbach ist eine Zeichnung der Krystalle hinzugefügt worden, welche mit Rose's Messung und Beschreibung der Form des amerikanischen übereinstimmt. Das specif. Gewicht war nach einer Mittelzahl = 5,57.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Tantalähnlichen Körpern	80,47
Eisenoxydul	8,50
Manganoxydul	6,09
Talkerde	2,44
Yttererde	2,00
Uranoxydul	0,50
	100,00.

Vor dem Löthrohre kann keine Reaction auf Uran hervorgerufen werden. Er glaubt, dass das Uranoxydul und die Yttererde von Yttroilmenit herrühren, mit dem der Niobit häufig verwachsen ist.

1) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 116.
2) Das. XXXVIII, 121.

Das von Hermann analysirte Mineral, antimonsaures Bleioxyd (Jhrsb. 1847, S. 335), von unbekanntem Fundorte, hat er nachher [1]) in einer anderen Mineraliensammlung mit der Aufschrift Antimonocher von Nertschinsk angetroffen, wonach er annehmen zu können glaubt, dass dieses seltene Mineral von da herstammt. *Antimonsaures Bleioxyd.*

Th. Martius [2]) stellt die Vermuthung auf, dass der fettartige Ueberzug, womit die aus Ostindien kommenden Krystalle des Tinkals mehr oder weniger versehen sind, von Oel herrührt, mit dem die Krystalle beim Einpacken überzogen werden, um dadurch die Abnutzung und das Verstäuben beim langen Landtransport zu verhindern. Dasselbe soll auch mit Edelsteinen geschehen. Durch die Länge der Zeit wird das Oel von dem Natron an der Oberfläche der Krystalle unvollkommen verseift. Tinkal.

Kühn [3]) hat mehrere Bitterspäthe von verschiedenen Fundorten analysirt, und es hat sich dabei herausgestellt, dass kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Talkerde in mehreren verschiedenen Verhältnissen zusammenkrystallisirt vorkommen. *Carbonate,* Bitterspäthe.

Breithaupt [4]) hat unter dem Namen *Manganocalcit* ein fleischrothes, strahliges (arragonitartiges?) Doppelcarbonat von Chemnitz als eine eigenthümliche Species aufgenommen. Nach Rammelsberg's Analyse besteht es aus: Manganocalcit.

---

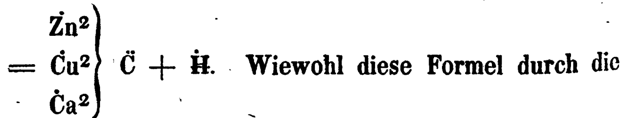
1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII 191.
2) Buchn. Repert. Z. R. XLII, 23.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 363.
4) Poggend. Ann. LXIX, 429.
5) Das. LXVIII, 511.

Kohlensaurem Manganoxydul	67,18
Kohlensaurer Kalkerde	28,81
Kohlensaurer Talkerde	9,97
Kohlensaurem Eisenoxydul	3,22

Pistomesit. Mit dem Namen ***Pistomesit*** bezeichnet Breithaupt[1]) ein Doppelcarbonat von Talkerde und Eisenoxydul, welches bei Flackau im Salzburger Kreise vorkommt. Es ist blassgelb und sein Spaltungs-Rhomboëder hat 107° 13″ Neigung. Es hat die Härte des Flussspaths, ein specif. Gewicht von 3,4, und ist von Fritzsche analysirt worden, welcher es aus $2\dot{Fe}\ddot{C} + 3\dot{Mg}\ddot{C}$ zusammengesetzt fand. Der Mesitin besteht aus $\dot{Fe}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$.

Buratit. Delesse[2]) hat ein Doppelcarbonat von Zinkoxyd, Kupferoxyd und Kalkerde analysirt, und es ***Buratit*** genannt. Es kommt bei Loktefskoi im Altai, bei Chessy in der Nachbarschaft von Lyon und bei Temperino in Toskana vor. Der Name ist eine Ehrenbezeugung für Burat, welcher es von Toscana mitgetheilt hat. Es bildet bläuliche Nadeln mit vierseitiger Zuspitzung, hat 3,32 specif. Gewicht, und ist zusammengesetzt aus

Zinkoxyd	32,02	Sauerstoffgehalt 6,31	
Kupferoxyd	29,46	5,94	14,67
Kalkerde	8,62	2,62	
Kohlensäure	21,45		15,60
Wasser	8,45		7,51



$= \left.\begin{matrix}\dot{Zn}^2\\ \dot{Cu}^2\\ \dot{Ca}^2\end{matrix}\right\} \ddot{C} + \dot{H}$. Wiewohl diese Formel durch die

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. III, 212.

2) L'Institut, Nr. 669, S. 359 und in Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 478.

Analyse bestätigt zu werden scheint, so sieht es doch nicht wahrscheinlich aus, dass nicht die Kalkerde auf Kosten der anderen schwachen Basen, besonders im wasserhaltigen Zustande, neutrale kohlensaure Kalkerde bilden sollte. Dies hat auch Delesse bemerkt, aber er zieht die angeführte Formel als einfacher vor. Die drei Basen kommen als kohlensaure am allgemeinsten in Gestalt von $\dot{Ca}\ddot{C}$, $\dot{Cu}^2\ddot{C}$ und $\dot{Zn}^5\ddot{C}$ vor. Berechnet man danach den Sauerstoff in dem Kohlensäuregehalte von den Basen, so erhält man 15,38, was also näher dem gefundenen Resultat als der angegebenen Formel kommt. Das Mineral besteht dann aus $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Cu}^2\ddot{C} + \dot{Zn}^5\ddot{C} + 3\dot{H}$, jedoch mit einiger Abweichung von den gefundenen Zahlen. Die Zusammensetzung variirte davon sowohl in dem von Chessy als auch in dem von Temperino.

Rammelsberg[1]) hat eine Analyse des Wolframs in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob die von Schaffgotsch aufgestellte Ansicht gegründet sei, dass das Mineral nicht aus $\dot{Fe}\ddot{W}$, sondern aus $\dot{\overline{Fe}}\dddot{W}$ bestehe (Jahresb. 1842, S. 212), oder nach Margueritte (Jahresb. 1845, S. 322) aus $\ddot{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{W}$. Die letzteren Ansichten fand er, gleichwie Ebelmen vor ihm, nicht bestätigt. Wolfram.

Rammelsberg[2]) hat das Strahlerz von Cornwall analysirt und darin gefunden *Arseniate.* Strahlerz.

Arseniksäure	29,71	Sauerstoffgehalt 10,31	} 10,67
Phosphorsäure	0,61	 0,36	}
Kupferoxyd	60,00	. . . .	12,10
Eisenoxyd	0,39		
Kalkerde	0,50		
Kieselsäure	1,12		
Wasser	7,64	. . . .	6,79

1) Poggend. Ann. LXVIII, 517. 2) Das. S. 510.

$\dot{C}u^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 3\dot{C}u\dot{H}$. Dieselbe Formel hat Damour (Jahresb. 1847, S. 377) gefunden.

Arseniosiderit. Rammelsberg [1]) hat ferner den Arseniosiderit untersucht (Jahresb. 1845, S. 324). Das specif. Gewicht war = 3,88, und die Zusammensetzung:

Arseniksäure	39,16	Sauerstoffgehalt	13,59
Eisenoxyd	40,00	. . . . .	12,00
Kalkerde	12,18	. . . . .	3,46
Wasser	8,66	. . . . .	7,69
	100,00		

Er berechnet danach die Formel $2\dot{C}u^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\dot{H}^2 + 3\overset{\cdots}{\bar{F}e}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\dot{H} + \overset{\cdots}{\bar{F}}{}^2\dot{H}^3$.

Condurrit. v. Kobell [2]) hat den Condurrit, welcher nach Faraday = $\dot{C}u^6\overset{\cdot\cdot\cdot}{As} + 4\dot{H}$ ist, untersucht, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kupferoxydul	79,00
Eisenoxyd	3,47
Arseniger Säure	8,03
Wasser	9,50

Wasser löste daraus beim Kochen arsenige Säure auf, und daraus schliesst er, dass er nichts anderes sei, als ein Gemenge von Kupferoxydul, in Gestalt von Rothkupfererz, mit arseniger Säure und Eisenoxyd, nebst Gangarten.

Dieser Schluss scheint jedoch nicht wahrscheinlich, denn a) kann man nicht einsehen, in welcher Form das Mineral 9½ Proc. Wasser enthält, da das Rothkupfererz kein Kupferoxydulhydrat ist, und da das Wasser, welches das Eisenoxyd aufnimmt, unbedeutend ist. Dieses Wasser hat sich also in einer chemischen Verbindung befunden, und seine Quantität entspricht

1) Poggend. Ann. LXVIII, 508.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 204.

demselben Sauerstoffgehalt, wie die des Kupferoxyduls. b) Kann man aus unlöslichen basischen Salzen durch Kochen mit Wasser einen guten Theil der arsenigen Säure ausziehen, wie dies leicht stattfindet, wenn man z. B. Schweinfurter Grün mit Wasser kocht.

Phosphate. Struvit.

Teschemacher[1]) hat in dem Guanolager an der Saldenha Bay eben so angeschossenen Struvit gefunden, wie Ulex (Jahresb. 1847, S. 336) in der Hamburger Erde. Unbekannt mit dieser vorhergegangenen Auffindung hat er dafür den Namen *Guanit* vorgeschlagen.

In diesem Lager hat er ferner Krystalle von zweifach-kohlensaurem Ammoniumoxyd und verwitterte, Nummuliten ähnliche Muschelschalen gefunden.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Hermann[2]) hat bei Tagilsk eine Menge verschiedener Arten von phosphorsaurem Kupferoxyd gefunden, nämlich Libethenit, Phosphorochalcit und Ehlit, aber ausser diesen noch zwei, vorher noch nicht bekannte, welchen er neue Namen gegeben hat, nämlich

Dihydrit.

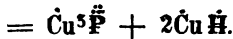
a) ***Dihydrit***, eigentlich nichts anderes als eine Abart vom Phosphorochalcit, der aber nur 2 Atome Wasser enthält, nach welcher Veranlassung er den unpassenden Namen gewählt hat, welcher aus demselben Grunde hundert anderen Salzen gegeben werden könnte.

Er krystallisirt in rhombischen Prismen (ein und ein gliedriges System), aber selten regelmässig. Die Farbe ist dunkel smaragdgrün, das specif. Gewicht ist nicht angegeben worden, die Härte = 4,4. Er bestand aus:

---

1) Phil. Magaz. XXVIII, 546.
2) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 175.

Phosphorsäure	25,304
Kupferoxyd	68,211
Wasser	6,485



$= \dot{C}u^5\ddot{\bar{P}} + 2\dot{C}u\dot{H}$.

Tagilit.

b) *Tagilit.* Er bildet warzen- oder blumenkohlähnliche Auswüchse von smaragdgrüner Farbe und von geringem Zusammenhang. Specif. Gewicht = 3,50. Er bestand aus:

Phosphorsäure	26,44
Kupferoxyd	61,29
Eisenoxyd	1,50
Wasser	10,77

$= \dot{C}u^4\ddot{\bar{P}} + 3\dot{H}$. Er hat auch die drei anderen Arten analysirt, aber er gibt nicht an, dass er sie bei der Prüfung frei von Arseniksäure gefunden habe, was jedoch selten der Fall ist.

Sulfate.

Schwefelsaure Thonerde.

Herapath [1]) hat in New South Wales natürliche krystallisirte schwefelsaure Thonerde gefunden, welches Mineral dort reichlich vorkommen soll. Es bestand, wie gewöhnlich aus $\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}^3 + 18\dot{H}$.

Schwerspath.

Rammelsberg [2]) hat einen Schwerspath aus der Braunkohlengrube Görzig in Anhalt Cöthen analysirt. Er war in kleinen unregelmässigen Krystallen angeschossen und bestand aus 83,48 schwefelsaurem Baryt, 15,12 schwefelsaurem Strontian und 0,89 schwefelsaurem Kalk.

Polyhalit.

Derselbe hat auch den Polyhalit von Aussee in Steyermark analysirt, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Chem. Gaz. Nr. 97, p. 422.

2) Poggend. Ann. LVIII, 514. 512.

Schwefelsaurer Kalkerde	45,43
Schwefelsaurer Talkerde	20,59
Schwefelsaurem Kali .	28,10
Kochsalz	0,11
Eisenoxyd	0,33
Kieselsäure	0,10
Wasser	5,24
	100,00.

$= (\dot{K}\ddot{S} + \dot{M}g\ddot{S}) + 2\dot{C}a\ddot{S} + 3\dot{H}$.

Mineralien organischen Ursprungs. Braunkohle.

Zur Bestimmung des Werths als Brennmaterial hat Graeger [1]) verschiedene Arten von Braunkohle analysirt, wovon ich die Zahlenresultate mittheilen will:

Bestandtheile:	Meissner Glanzkohle.	Meissner Schwarzkohle.	Meissner Braunkohle.	Hirschberger Glanzkohle.	Hirschberger Braunkohle.	Fahlbacher Schwarzkohle.	Glück auf, Mühlhausen, Braunkohle.
Kohlenstoff	82,00	62,18	58,90	72,90	62,9	60,6	36,6
Wasserstoff	4,20	5,47	5,36	5,70	5,7	5,5	4,4
Sauerstoff / Stickstoff	5,90	18,05	21,63	18,40	17.0	18,4	11,8
Schwefel	3,90	9,30	6,61	0,70	7,8	8,0	—
Asche	4,00	5,00	7,50	2,30	6,6	7,5	47,2

Honigstein.

Der im vorigen Jahresberichte, S. 381, angeführte Honigstein von Walchow ist von Duflos [2]) untersucht worden, wobei es nicht bestimmt ausgemittelt wurde, ob er Honigsteinsäure enthält. Er löst sich sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge auf, und werden diese Lösungsmittel gesättigt, so schlägt sich das Aufgelöste nieder, ohne dass die Bestandtheile getrennt werden, und kaustisches Ammoniak zieht daraus keine Honigsteinsäure aus. Bei + 150° verliert er 28 bis 34, und im Glühen 11 bis 17 Procent.

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 34.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 323.

Der Rückstand ist Thonerde. Ob diese Honigsteinsäure enthielt, ist also nicht bestimmt worden. Es bleibt noch übrig die Thonerde von dem organischen Körper, womit sie verbunden ist, auf eine solche Weise zu scheiden, dass dieser auf seine Eigenschaften untersucht werden kann. Vielleicht ist er etwas anders als Honigsteinsäure.

Gas in Kohlengruben. Graham [1]) hat das entzündliche Gas aus zwei englischen Kohlengruben analysirt. Das eine von Gateshead bestand aus:

CH^4	94,2
Stickgas . . .	4,5
Sauerstoffgas .	1,3

Das specif. Gewicht wurde = 0,5802 gefunden; nach der Rechnung ist es = 0,5813.

Das andere von Killingworth bestand aus:

CH^4	82,5
Stickgas . . .	16,5
Sauerstoffgas .	1,0

Das gefundene specif. Gewicht = 0,6306, berechnet = 0,6308.

Keines von beiden Gasen verminderte sein Volum durch einen Zusatz von Sauerstoffgas und Platinschwarz, und Kalium konnte darin geschmolzen werden, ohne dass sich das Gas zersetzte. Es enthielt also weder Wasserstoffgas noch Kohlenoxydgas.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 213.

Pflanzenchemie.

Wirkung verschiedener Düngungsmittel auf Pflanzen.

Kuhlmann [1]) hat Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Düngungsmittel auf das Wachsthum der Pflanzen angestellt. Diese Versuche, welche alljährlich mit aller der Genauigkeit fortgesetzt werden, welche man mit Recht von einem technischen Wissenschaftsmann erwarten kann, scheinen für den rationellen Ackerbau von grosser Wichtigkeit zu werden, wenn auch die in jedem Jahr gewonnenen Resultate für nichts mehr als für ein Näherkommen zu den Grundsätzen angesehen werden können, welche erst durch eine länger fortgesetzte Erfahrung bestätigt werden dürften. Die jetzt mitgetheilten Versuche, in Betreff deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung verweise, scheinen darzulegen:

Dass für Cultur-Gewächse der Stickstoffgehalt die Wirksamkeit des Düngungsstoffs bestimmt, mag sich darin dieser Stickstoff in Gestalt von Ammoniumoxyd, und dieses verbunden mit einer Säure, oder als Salpetersäure, oder in Gestalt von stickstoffhaltigen organischen Körpern befinden. Die Ammoniumoxydsalze geben jedoch meistens einen etwas geringeren Erfolg, als wenn der Stickstoff z. B. in Gestalt von Salpeter-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 138.

säure vorhanden ist, was eine natürliche Folge davon zu sein scheint, dass sie durch kohlensaure Salze, besonders durch kohlensaure Kalkerde, zersetzt werden, wobei dann immer etwas von dem freigewordenen Ammoniak wegen seiner Flüchtigkeit in die Luft zerstreut wird.

Salpetersaure Salze wirken hauptsächlich durch ihre Säure; die Base derselben scheint jedoch nicht ohne allen Einfluss zu sein, in sofern salpetersaures Natron eine bemerkbar grössere Wirkung als salpetersaure Kalkerde hervorbringt, wenn sie in Quantitäten angewandt werden, worin die Salpetersäure gleich gross ist.

Dagegen äussern phosphorsaure Salze für sich keine bemerkenswerthe grössere Wirkung, wenn die Erde davon vorher den hinreichenden Vorrath enthält, welchen die darauf wachsende Erndte bedarf.

Organische, unverwesete Stoffe, welche keinen Stickstoff enthalten, z. B. fette Oele und Traubenzucker, zeigen entweder keine oder nur eine schwächende Wirkung, so dass die düngende Kraft, welche Oelkuchen zeigen, nicht von dem darin enthaltenen Oel zu entstehen scheint, sondern nur von ihren übrigen stickstoffhaltigen Bestandtheilen.

Die düngende Kraft, welche von in Wasser löslichen Salzen herrührt, scheint durch die erste Erndte erschöpft zu werden.

Wachsthum der Pflanzen in Erde ohne organische Stoffe.

Fürst Salm Horstmar[1]) hat einige Versuche bekannt gemacht, Samen in völlig ausgeglühete Mineralstoffe zu pflanzen, so dass nicht die geringsten Einmengungen von organischen Ueberresten vorhanden waren, aber mit einem Zusatz von Holz-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 431.

asche, gebrannten Knochen, wenigem salpetersauren Ammoniak und wenigem phosphorsauren Ammoniak-Natron. Ein Haferkorn gab drei Halme und 153 reife, ausgewachsene Samen, die nach dem Trocknen bei + 109° drei Grammen wogen. Die Halme und Aehren wogen, bei + 97° getrocknet, 2,95 Grammen.

Ein Samen von Raps gab 240 vollständig ausgebildete Samen, welche 0,524 Grammen wogen. Die getrocknete Pflanze ohne Samen wog sehr nahe 0,915 Gramm.

Buchwaizen schoss zwar hoch auf, aber er gab nur 5 Samen, so wie auch nur dünne Blätter und Stengel.

Es ist also klar, dass von diesen Gewächsen der Kohlenstoff und Wasserstoff aus der Luft und aus dem Wasser entnommen worden sein muss. Ein vergleichender Versuch in einem dunklen Zimmer würde sehr aufklärend gewesen sein.

Einfluss des Erdreichs.

Hruschauer [1]) hat Untersuchungen über Gewächse angestellt, welche in einem für sie weniger gewöhnlichen Boden aufgezogen worden waren, z. B. über solche, welche hauptsächlich einem Kalkboden angehören, aber auf glimmerschiefrigem Gneiss aufgewachsen waren, und er hat durch eine Vergleichung der Bestandtheile der Asche von den verschiedenen Pflanzenstellen gezeigt, dass wenn die für die Pflanze erforderlichen unorganischen Bestandtheile in der für dieselbe weniger gewöhnlichen Gebirgsart enthalten sind, die Pflanze sich dieselben aneignet, wenn auch nicht völlig in derselben Quantität, wie in dem natürlichen Erdreich dafür.

Ammoniak in der Ackererde.

Krocker [2]) hat das Vorkommen von Ammoniak

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 198.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LVIII, 381.

in der Ackererde untersucht, welche nicht gedüngt worden war, und er hat es darin allgemein verbreitet gefunden, bis zu einer Tiefe von 1 Fuss und darüber. Die Versuche geschahen auf die Weise, dass er die lufttrockne Erde mit Natronkalk behandelte und das entwickelte Ammoniak in Platinsalmiak verwandelte. Auf diese Weise untersuchte er 15 verschiedene Erdproben. Der Gehalt an Ammoniak war am stärksten im Thon und am schwächsten im Sand. In reinem Sand fand er jedoch 0,031 von 1 Procent, und der Thon, in dem Zustande, worin er zum Düngen geeignet angesehen wurde, enthielt vor seiner Anwendung 0,17 Procent, das Maximum seiner Versuche. Nach diesen Versuchen hat er die Quantität von Ammoniak in einem Erdlager von 1 Hektare und von 25 Centim. (10 Zoll) Tiefe berechnet. Besteht es aus reinem Sand, so beträgt das Ammoniak darin 4045, und wenn es guter Thon ist, 20314 Rheinl. Pfund. Zwischen diesen Resultaten variirten die von seinen anderen Versuchen.

Analyse der Ackererde.

Müller [1]) hat zwei sorgfältige Analysen der Ackererde aus den Niederungen der nordöstlichen Nordseeküste ausgeführt. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Wirkung verdünnter Säuren auf lebende Pflanzen.

Braconnot [2]) hat mit zahlreichen Versuchen dargelegt, dass selbst sehr verdünnte Säuren, sowohl unorganische als auch organische, tödtend auf lebende Pflanzen einwirken. Er fand, dass auf abgeschnittene Pflanzentheile eine ähnliche Wirkung ausgeübt wird, wenn man sie in einen mit vielem Wasser verdünnten Harn, frischen oder gefaulten, stellt.

1) Archiv d. Pharm. XLVII, 1.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 157.

Ich führte im Jahresberichte 1846, 411, die Untersuchungen von Schulz an, welche darzulegen schienen, dass lebende grüne Pflanzen Sauerstoffgas in einem von Kohlensäure freien Wasser entwickeln, nachdem man in diesem geringe Quantitäten von unorganischen oder organischen Säuren oder von den sauren Salzen derselben, von Zucker, Milchzucker u. s. w. aufgelöst hat, wenn man sie dem directen Einfluss des Sonnenlichts aussetzt, so wie im Jahresberichte 1847, S. 414, die Angaben von Grisebach und von Grischow, welche die Richtigkeit von Schulz's Resultaten in Abrede stellen. Ueber diesen Gegenstand sind neue Untersuchungen von Goldmann [1]) ausgeführt worden, indem er vergleichende Versuche mit einem kohlensäurehaltigen Wasser anstellte, und dieser hat gefunden, dass dasselbe allerdings mehr Sauerstoffgas in einerlei Zeit gibt. Aus wohl ausgekochtem Regenwasser, worin die angeführten Stoffe in geringen Quantitäten aufgelöst worden waren, entwickelte sich gleichfalls durch frische lebende Pflanzen ein Gas, welches nach dem Waschen mit Kalkmilch alle Eigenschaften von Sauerstoffgas besass.

Entwickelung von Sauerstoffgas aus Pflanzen.

Dieser Gegenstand ist für die chemische Pflanzenphysiologie von all zu grosser Wichtigkeit, als dass er in dem ungewissen Zustande bleiben dürfte, wie aus diesen widersprechenden Angaben folgen muss.

Ueber die Entwickelung der organischen Körper im wachsenden Waitzen, je nach dessen ungleichem Alter, sind Untersuchungen von Boussingault [2]) ausgeführt worden. Es ist eine allgemeine Sage un-

Entwickelung der Pflanzenstoffe im Waitzen nach verschiedenem Alter.

1) Poggend. Ann. LXVII, 125.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 162.

ter den Landleuten, dass cultivirte Pflanzen, wenn man sie beim anfangenden Blühen abschneidet, aus der Erde, worin sie wachsen, wenig weggenommen haben, dass sie aber, wenn man sie in der Vegetationsperiode abschneidet, worin sie ihre Samen zur völligen Reife gebracht haben, der Erde einen grossen Theil ihrer Nahrungsstoffe entzogen, oder dass sie, wie man sagt, die Erde ausgesogen haben. Diese in allen Ländern verbreitete Ansicht wurde von Mathieu de Dombasle widerstritten mit der Erklärung, dass die Pflanzen bei ihrem Wachsthum alles aus der Erde aufnehmen und dann beim Blühen zur Vorbereitung enthalten, was zum Ansetzen der Samen erforderlich ist, so dass dieses also nicht mehr aus der Erde aufgenommen wird, sondern von den in der Pflanze und deren Wurzeln angesammelten Vorräthen. Die Erfahrung, auf welche sich die allgemeine Meinung gründet, rühre dann davon her, dass wenn man die grünen Pflanzen zur Zeit des Blühens abschneidet, der Stoppel und die Wurzeln sehr viel von den darin angesammelten Nahrungsstoffen zurückhalten, und dass, wenn man die Pflanzen völlig reifen lässt, alles Angesammelte in ihnen aufsteigt und zur Bildung der Samen angewandt wird. Schneidet man die Pflanze dennoch beim Blühen ab, so bekommt die Erde von dem Stoppel und den Wurzeln alles, was diese enthalten, wieder. Geschieht dagegen die Erndte erst nachdem die Samen reif geworden sind, so enthalten die Wurzeln und der Stoppel fast nur noch holzige Theile.

Boussingault setzte sich vor zu prüfen, welchen Grad von Richtigkeit Dombasle's Meinung habe, und er bediente sich dazu eines zu diesem Zweck angebauten Waizenfeldes in gewissen Vege-

tationsperioden, welches 450 Pflanzen mit Wurzeln trug, welche getrocknet, gewogen und analysirt wurden. Die Perioden waren am 19 Mai, am 9 Juni, wo der Waizen zu blühen anfing, und am 15 August, wo der Waizen reif eingeerndtet wurde.

Wenn nach diesen verschiedenen Proben der Zuwachs, welcher auf dem ganzen Felde stattfand, berechnet wurde, so stellten sich folgende Resultate heraus: Der Umfang des Feldes ist 1 Hectare und das Gewicht Kilogramm (2 Pfund 11¼ Loth). Der ausgesähete Waizen hatte 150 Kilogrammen gewogen, und hatte 39,5 Kilogrammen Kohlenstoff, 3 Kilogrm. Stickstoff und 3 Kilogrm. Asche oder unorganische Bestandtheile enthalten. Der erste Zuwachs ist nach dem Gewicht und den Bestandtheilen des ausgesäheten Waizen berechnet.

Zeit der Aufnahme.	Gewichtsvermehrung.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Asche.
Den 19 Mai 1844.	689	257	40,0	354,7	12,4	25,5
Den 9 Juni 1844.	2631	1007,7	163,1	1370,7	23,7	65,8
Gewichtsvermehrung vom 19 Mai bis 9 Juni.	1942	750,7	123,1	1016,6	11,3	40,3
Den 15 August 1844.	4666	1735,8	317,3	2324,3	42,0	186,6
Gewichtsvermehrung vom 9 Juni bis 15 Aug.	2035	728,1	154,2	953,6	18,3	120,8

Diese Vergleichung legt dar, dass weder die eine noch die andere Ansicht richtig gewesen ist. Sie legt dar, dass die Zunahme im Gewicht auf die 21 Tage vom 19 Mai bis 9 Juni ungefähr eben so gross gewesen ist, wie in den darauf folgenden zwei Monaten bis zur Erndte. Aber unter dieser fast gleichen Gewichts-Zunahme verbirgt sich eine andere, welche nach dem Blühen unvergleichbar grösser war = 11 : 18, nämlich die in dem Gehalt an Stickstoff, welcher einer von den wesentlichsten Grundstoffen ist,

die der Landmann seiner Erde durch Dünger mittheilen will. Daraus zeigt sich dann, wenn man in Betracht zieht, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff den Pflanzen einen grossem Theil nach aus der Luft und aus Wasser mitgetheilt werden, dass Dombasle's Ansicht sich auf eine falsche Annahme stützt, und dass die allgemeine Meinung, welche auf einer uralten aber nicht genauen Erfahrung beruht, wenn sie auch nicht darin richtig ist, dass grün eingeerndtete Pflanzen der Erde nichts Wesentliches entzogen haben, doch in so fern theilweise richtig ist, als der Waizen (wofür diese Versuche allein nur gültig sind) nach dem Blühen der Erde nicht völlig eben so viel Stickstoff entzieht, wie in der Zeit von dem Keimen bis zum Blühen, d. h. = 23,7 : 18,3. — Auch die unorganischen Bestandtheile, welche in der Asche zurückbleiben, sind von dem Blühen an bis zur Reife um 3 Mal grösser geworden.

Einfluss des Stickoxydulgases auf Pflanzen.

Vogel d. J.[1]) hat Versuche über den Einfluss des Stickoxyduls auf lebende Pflanzen angestellt. Aus diesen Versuchen folgt:

1. Dass dieses Gas nicht mitwirkt zum Keimen der Samen oder zur Unterhaltung des Lebens schon entwickelter lebender Pflanzen.

2. Dass grüne Theile der Pflanzen daraus kein Sauerstoffgas entwickeln, selbst im stärksten Sonnenschein, und

3. Dass Samen, wenn man sie lange Zeit in diesem Gas aufbewahrt, nicht dadurch das Vermögen zu keimen verlieren.

Durchdringlichkeit der Pflanzen für Luft.

Gardener[2]) hat Versuche angestellt, wodurch

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 101.
2) Phil. Magaz. XXVIII, 422.

er es als dargelegt betrachtet, dass Pflanzen in Folge von Diffusion für die Luft, mit der sie umgeben werden, durchdringlich sind. Die von den Pflanzen eingeschlossene Luft fand er nach einer Mittelzahl aus 86,75 Stickgas und 13,25 Sauerstoffgas bestehend, was nicht gut mit den Diffusionsgesetzen übereinstimmt, so fern man nicht annimmt, dass Sauerstoffgas in der Pflanze fortwährend absorbirt wird. — Die Wurzeln dunsten nach seinen Versuchen ein Gas aus, welches jedoch hauptsächlich Stickgas ist, mit nur 3—4 Procent Sauerstoffgas. Die Grundidee bei seinen Versuchen, dass die Luft in Folge einer Art von Diffusion auch Pflanzen durchdringe, dürfte nicht bestritten werden können. Vielleicht lassen sich daraus die Stickstoffgehalte, welche man zuweilen in dem von grünen Theilen entwickelten Sauerstoffgase gefunden hat, bis zu einem gewissen Grade erklären.

Stickstoffgehalt der vegetabilischen Nahrungsstoffe.

Horsford [1]) hat unter Liebig's Leitung einen grossen Theil der Pflanzenstoffe, welche dem Menschen als Nahrungsmittel dienen, analysirt und den Stickstoffgehalt derselben bestimmt, und er hat sie in tabellarischer Ordnung aufgestellt nach dem ungleichen Stickstoffgehalt, in der Berechnung, dass ihre ernährende Eigenschaft hauptsächlich von den darin enthaltenen stickstoffhaltigen Körpern abhänge.

Diese Ansicht kann allerdings nicht als unrichtig angesehen werden; aber sie ist doch nicht in allen Beziehungen richtig, da stickstoffhaltige Nahrungsstoffe unter sich nicht ihrem Stickstoffgehalt proportional ernährend sind. Z. B. ist es allgemein bekannt, dass Fleisch, verglichen mit dem leimgebenden Gewebe oder der daraus hervorgebrachten Gelatina, bei einem

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 166.

gleichen Gehalt an Stickstoff weit ernährender ist, als der Leim oder die Gelatina, der man, wiewohl nicht mit Recht, alle ernährende Kraft abgestritten hat. Es hängt also nicht bloss von dem Stickstoff ab, welchen ein Pflanzenstoff enthält, wie ernährend dieser wirkt, sondern auch davon, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile sind, und wie leicht sie gerade in die verwandelt werden können, wovon der thierische Körper täglich den grössten Ersatz bedarf.

Horsford hat viele und rühmliche Mühe auf seine Arbeit verwandt, aus der ich jedoch nicht die Einzelheiten anführen kann, in Betreff deren ich auf die Abhandlung verweise.

Seine Versuche legen dar, dass dieselbe Frucht, mag sie eine Getreideart oder eine essbare Wurzel sein, in Rücksicht auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile sehr verschieden sein kann, je nach dem verschiedenen Clima, Erdreich und der Beschaffenheit des Ackerbau's.

Die sogenannten Wurzelfrüchte enthalten unter sich sehr ungleiche Quantitäten von Wasser, aber in einer jeden verschiedenen Art variirt dieses wenig.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Laurent [1]) hat in einer Abhandlung über stickstoffhaltige Verbindungen seine Ansichten mitgetheilt, wie die Zusammensetzung derselben betrachtet werden muss. Ich kann hier nicht mehr thun, als ganz einfach auf seine Abhandlung hinweisen.

Säuren.

Lampensäure.

Connel [2]) hat darzulegen gesucht, dass die sogenannte Lampensäure, d. h. das saure Liquidum welches sich aus Aether condensirt, wenn man ihn bei einem mässigen Zutritt der Luft an einen erhitz-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 266.
2) Phil. Mag. XXIX, 353.

ten Platindraht oxydirt, nicht, wie Liebig vermuthet hatte, essige Säure enthält, sondern dass sie von einem Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Aldehyd ausgemacht wird. Er hat dabei keine Versuche angestellt, sondern er hat nur nach älteren gerechnet. Die Frage verdient jedoch durch Versuche entschieden zu werden.

Buttersäure mit Essigsäure.

Nicklés [1]) hat Nöllner's Pfeudoessigsäure (Jahresb. 1843, S. 229) untersucht, so wie er sie von dem letzteren dazu erhalten hatte. Er vereinigte sie mit Natron und schied sie aus dem Salze durch concentrirte Phosphorsäure wieder ab, wobei sich die Säure auf der Oberfläche der Flüssigkeit ölförmig ansammelte. Sie wurde abgenommen und durch Rectification gereinigt. Das Barytsalz derselben wurde analysirt, und das Resultat stimmte vollkommen damit überein, dass es von 1 Atom buttersaurem und 1 Atom essigsaurem Baryt ausgemacht wird. Aber er berechnet es so, dass es nur 1 Atom Baryt enthält, wodurch er für die Säure die Formel $C^6H^{10}O^3$ bekam, oder dieselbe, welche entsteht, wenn man 1 Atom Essigsäure und 1 Atom Buttersäure zusammenlegt und durch 2 dividirt. Dies beweist, dass beide Säuren zu 1 Atom von jeder gemengt oder verbunden sind, und dass es sehr möglich ist, dass sie von einer Doppelsäure ausgemacht wird, gleichwie z. B. die Vaccinsäure und vielleicht auch die Pelargonsäure, welche Doppelsalze geben, die gewisse bestimmte Behandlungen erfordern, um in die beiden einfachen Salze getheilt zu werden. Er fand, dass die Salze auf der Oberfläche von Wasser umherfahren, wie buttersaurer Baryt. Das Kalisalz gab bei der Destil-

1) Chem. Gaz. Nr. 103, p. 58.

dendes Wasser löst 3,36 Theile von dem Salze zu einem klaren Syrup auf, der beim Erkalten hart, spröde und etwas krystallinisch wird. Das wasserhaltige Salz bedarf 490 Theile Alkohol von 0,83 specif. Gewicht bei + 20° zur Lösung, aber von siedendem Alkohol derselben Stärke nur 1,216 Theile. Beim Erkalten krystallisirt zuerst Salz aus und nach völligem Erkalten ist das Liquidum erstarrt. Das wasserfreie Salz ist wenig löslich in siedendem Alkohol. In Aether ist es bei + 20° unlöslich und es wird durch Aether aus seiner Lösung in Alkohol niedergeschlagen. Wackenroder glaubt, dass dieses Verhalten in gewissen Fällen bei Untersuchungen angewandt werden könne.

Aus einer Lösung von 1 Theil Kalksalz in 10 Th. warmen Wasser setzt sich nichts ab. Die Lösung wird nicht gefällt durch Chlorbarium, durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd (wenn man nicht Ammoniak hinzufügt, wodurch dann ein basisches Bleisalz niedergeschlagen wird), durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorür und durch Eisenchlorid. Selbst mit schwefelsauren Salzen wird kein Gyps daraus abgeschieden, wenn man aber das Gemisch damit erhitzt, so schlägt sich Gyps krystallinisch nieder. Ein Gemenge von dem Kalksalze mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wird sehr wenig im Sieden von dem Oxyd zersetzt, so dass Salzsäure dann sehr wenig Quecksilberchlorür ausfällt.

Valeriansäure in Brunnenwasser.

Larocque [1]) hat zwei Brunnenwasser analysirt und er hat darin Valeriansäure und Essigsäure gefunden, ausser den gewöhnlichen Salzen gegrabener

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X 103.

Brunnen. Diese Brunnen befinden sich in der Nähe einer Brantweinbrennerei, und das Wasser darin war braun und von hepathischem Geruch. 4 Liter Wasser liessen beim Verdunsten 20 Grammen Rückstand, welcher bei der Destillation mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden war, reichliche Tropfen von auf dem Destillat abgeschiedener Valeriansäure gab. Die Natur der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestimmt.

Die Erklärung dieses Räthsels ist einfach. Die Schlämpe (Vinasse) sammelt sich in einem grossen Behälter an; sie enthält Amylalkohol, so wie auch geringe Reste von Weinalkohol, von denen der erstere zu Valeriansäure und der letztere zu Essigsäure gährt. Was aus dem Behälter in die Erde dringt, findet seinen Weg allmälig in die nicht weit davon entfernten Brunnen, wodurch das Wasser darin braun und schwach sauer wird.

Neue Säuren im Mohn. Rhoeadsäure und Mohnsäure.

Die rothen Mohnblumen enthalten zwei rothe Säuren von verschiedenen Eigenschaften, welche von Leo Meier [1]) beschrieben worden sind. Er zog sie aus den Blumen von Papaver Rhoeas aus; sie sind jedoch auch in andern rothen Arten enthalten, und in dem schönen P. orientale in besonderer Menge. Die eine von diesen Säuren hat er *Rhoeadinsäure* und die andere *Klatschrosensäure* genannt. Wir wollen die eine *Rhoeadsäure* (Acidum rhoeadicum) und die andere *Mohnsäure* (Ac. papavericum) nennen.

Man zieht die in einem Mörser zu Brei zerstampften frischen Blumenblätter mit siedendem Wasser aus, welches sich dadurch schön und tief roth färbt. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade bis zur Dicke

1) Buchn. Rep. Z. R. XLI, 325.

eines dünnen Syrups verdunstet, dieser mit sehr wenig Schwefelsäure versetzt, um die Basen zu binden, womit die Säuren darin einem Theil nach verbunden sind. Dabei wird die Farbe bedeutend erhöht. Darauf setzt man Alkohol hinzu, welcher Pektin, Gummi und schwefelsaure Salze ausfällt. Die davon abfiltrirte Lösung wird zur Verdunstung des Alkohols bei Seite gestellt. Diese Säuren haben die Eigenschaft, dass ein Ueberschuss an Schwefelsäure, welche dabei in der Flüssigkeit bleibt, keinen Einfluss auf ihre Zerstörung hat, sondern dass er im verdünnten Zustande vielmehr zu ihrer Erhaltung beiträgt. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser vermischt, und darauf mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd versetzt und damit unter öfterem Umrühren digerirt, bis die rothe Flüssigkeit Bleioxyd aufgelöst enthält. Dabei vereinigt sich die Rhoeadsäure mit dem Bleioxyd zu einem unlöslichen, grauvioletten Salze, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengt ist. Die Mohnsäure bleibt, mit mehr oder weniger mohnsaurem Bleioxyd in der Flüssigkeit aufgelöst.

Rhoeadsäure. Man wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn mit Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden ist, aber mit Anwendung von dem Bleisalze im Ueberschuss. Die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff bringt eine Veränderung in der Farbe der Säure hervor, so dass sie ziegelroth wird. Nach dem Verdunsten im Exsiccator bleibt die Säure in Gestalt eines prächtig dunkelrothen Extracts zurück, ohne alle Merkmahle von Krystallisation. Sie ist geruchlos, schmeckt stark und rein sauer, erweicht durch die Feuchtigkeit der Luft, ist nicht flüchtig, sondern bläht sich auf und verkohlt beim Erhitzen,

ohne sich zu entzünden. In einer Retorte gibt sie eine saure Flüssigkeit und ein brenzliches Oel. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber unauflöslich in Aether. Ihre Auflösungen sind schön roth und ein Paar Tropfen davon färben eine grosse Menge von Wasser deutlich roth. Diese Lösungen lassen sich unverändert verdunsten, wenn die Säure rein ist.

Die Zusammensetzung der Säure ist nicht untersucht worden. Sie scheint eine sehr starke Säure zu enthalten, gepaart mit einem Farbstoff, welcher mit freier Säure roth ist, aber beim Sättigen der Säure mit einer Basis grauviolett wird, von ganz derselben Farbe, welche man an der Basis der Blumenblätter von gewissen Mohnspecies antrifft.

Rhoeadsaure Salze. In Folge der angeführten Reaction des vermutheten gefärbten Paarlings bekommen mehrere von den neutralen Salzen die bezeichnete grau-violette Farbe, aber einige davon sind dunkelblau, andere in concentrirter Form braun, sie nehmen jedoch durch Verdünnen die grauviolette Farbe wieder an. Es konnte kein Salz krystallisirt erhalten werden, sondern sie bildeten entweder pulverförmige oder zusammenhängende Massen. Diese Salze haben keinen besonderen Geschmack.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure genau mit kohlensauren Kali sättigt. Es bleibt beim Verdunsten braun zurück, zerfliesst in der Luft, löst sich leicht in Wasser, womit es eine concentrirte braune Lösung bildet, die beim Verdünnen blass violett wird. Das *Natronsalz* ist dem vorhergehenden ähnlich, aber es zerfliesst nicht. Das *Ammoniumoxydsalz* ist dem Kalisalze ähnlich, aber es zerfliesst ebenfalls nicht. Die *Salze* von *Baryt* und *Kalk*,

bereitet durch Sättigen der Säure mit den Hydraten von beiden Erden, geben violette Lösungen, welche aber beim Verdunsten die Salze braun zurück lassen, sich aber in Wasser wieder mit violetter Farbe auflösen. Wird die Säure mit dem kohlensauren Salze der Erden gekocht, so erhält man dieselben Salze, aber das Ungelöste hat einen Stich ins Blaue. Das *Talkerdesalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, blau nieder, aber so fein zertheilt, dass es durch das Filtrirpapier geht. Wird die Lösung bis zur Trockne verdunstet, so kann es nachher von Salzen ausgewaschen werden, wobei das Talkerdesalz in Gestalt eines blauen Pulvers zurückbleibt, unlöslich in kaltem aber auflöslich in siedendem Wasser und unveränderlich in der Luft. Das *Thonerdesalz* ist leicht löslich in Wasser, und wird durch Sättigen der Säure in der Wärme mit frisch gefälltem Thonerdehydrat erhalten. Die Lösung wird schön violett und lässt beim Verdunsten einen geschmacklosen, violetten Rückstand, der sich leicht in Wasser auflöst. Die Lösung dieses Salzes gibt, wenn man sie mit ein wenig Ammoniak vermischt, einen dunkelblauen Niederschlag, unlöslich in kaltem und warmem Wasser, woraus Schwefelsäure die Rhoeadsäure mit ihrer gewöhnlichen Farbe wieder abscheidet. Das *Eisenoxydulsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, dunkelblau nieder, lässt sich auswaschen und trocknen, ohne seine Farbe zu verändern, und ist wenig löslich in siedendem Wasser. Das *Eisenoxydsalz* wird erhalten, wenn man das Hydrat in der siedenden Säure auflöst. Die Lösung ist dunkelblau und lässt beim Verdunsten ein dunkelblaues, in Wasser leicht lösliches Salz zurück. Die Eisenoxydsalze werden nicht durch rhoeadsaures Alkali ausgefällt, aber

die Lösung wird blau. Das *Zinkoxydsalz* fällt braun nieder, ist unlöslich in kaltem Wasser und nur unbedeutend löslich in siedendem. Das *Zinnoxydulsalz* schlägt sich aus Zinnchlorür nieder, sowohl durch die freie Rhoeadsäure, als auch durch die Salze derselben. Es ist hell violett, nimmt beim Trocknen eine dunklere Nuance von Violett an, und ist weder in kaltem noch siedendem Wasser auflöslich. Das *Bleioxydsalz* fällt blaugrau nieder, wenn man das Kalisalz mit acetylsaurem Bleioxyd vermischt. Es verändert sich nicht in der Luft und ist unlöslich selbst in warmem Wasser. Das *Kupferoxydsalz* schlägt sich mit dunkler blaugrauer Farbe nieder, und ist sowohl in kaltem als auch in siedendem Wasser unlöslich. Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt grau nieder, ist unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt dunkel violett nieder, ist eben so unlöslich, geschmacklos und in der Luft unveränderlich. Das *Silberoxydsalz* fällt bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung dunkelbraun nieder, schmeckt metallisch und löst sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe, aber trübe auf.

Verwandlungen der Rhoeadsäure. Diese Säure widersteht vortrefflich dem Bleichen der Sonne. Dagegen wird sie leicht durch *Chlor* gebleicht, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Beim Verdunsten der so veränderten Säure bleibt ein braungelber Rückstand, welcher im Verhältniss zu der angewandten Säure sehr unbedeutend ist, wonach es aussieht, als bildete das Chlor daraus flüchtige Producte. Löst man die Rhoeadsäure unter Beihülfe von Wärme in *concentrirter Schwefelsäure* auf, so wird sie schwarz. Wasser scheidet dann eine gummiartige Säure ab, welche in Alkohol und in Aether un-

auflöslich ist, die sich aber begierig mit Kali vereinigt und durch Säuren davon wieder abgeschieden wird. Die Schwefelsäure, aus welcher dieser schwarze Körper durch Wasser ausgefällt worden ist, gibt, wenn man sie mit Alkali sättigt und verdunstet, schwefelsaures Kali und einen braungelben, in Alkohol von 60 Procent löslichen Körper, welche nach dem Verdunsten in Wasser löslich zurückbleibt, sich aber nicht in Aether auflöst. Er setzt sich beim Verdunsten der Lösungen in gelben Flocken ab, aber er ist nicht weiter untersucht worden. Nach meinen Versuchen mit der Säure aus Papaver orientale wird er durch Schwefelsäure in weniger concentrirtem Zustande unlöslich, z. B. wenn man eine Lösung der Säure, die ein wenig freie Schwefelsäure enthält, in der Sommerwärme der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei zuletzt eine fast ungefärbte Schwefelsäure die Mutterlauge bildet von einer körnigen, aber nicht krystallinischen Masse, welche nun in Wasser unauflöslich ist, so dass die Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen werden kann. Er löst sich mit derselben schönen rothen Farbe in Alkohol und wird daraus durch Wasser dem grösseren Theil nach wieder abgeschieden. Mit Basen bildet er eben so gefärbte Salze, woraus aber die Säure in rothen Flocken abgeschieden wird, wenn man die Base mit Salzsäure sättigt. Kocht man die Rhoeadsäure mit *verdünnter Salpetersäure*, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Gas entwickelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten keine Krystalle ab, und wird die Salpetersäure mit Kali gesättigt und verdunstet, so erhält man Salpeter, gemengt mit einem gelbbraunem Rückstand, der sich in 60 bis 80 procentigem Alkohol auflöst.

Die Auflösung in Wasser fällt Bleizucker mit brauner, und essigsaures Kupferoxyd mit blassgrüner Farbe. Die Lösung der Rhoeadsäure in Wasser verändert sich nicht durch Schwefelwasserstoff, zersetzt man aber ihr Bleisalz dadurch, so wird eine schwach rothe Säure erhalten, welche beim Verdunsten einen ziegelrothen Rückstand zurücklässt. Diese veränderte Säure fällt essigsaures Bleioxyd nicht mehr mit blaugrauer Farbe, sondern hellgrau. Diese Verwandlung verdient eine genauere Untersuchung. Wird rhoeadsaures Kali mit *Kalihydrat* bis fast zur Trockne eingekocht, und der braune Rückstand mit Schwefelsäure genau gesättigt, so zieht 60 procentiger Alkohol aus dem eingetrockneten Salze einen Körper aus, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols braun und zerfliesslich zurückbleibt. Beim Auflösen in Wasser bleibt ein brauner Rückstand zurück.

Mohnsäure. Diese Säure ist in der Lösung enthalten, woraus die vorhergehende Säure durch kohlensaures Bleioxyd ausgefällt worden ist. Es ist sehr schwierig, sie von den aus den Blumen herrührenden, in Alkohol löslichen Stoffen rein zu bekommen. Man fällt vorsichtig das in der Flüssigkeit aufgelöste Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure aus und überlässt sie dann der Verdunstung, wobei die Säure extractähnlich zurückbleibt, aber von einer höheren und lebhafteren Farbe, als die vorhergehende. Beim Wiederauflösen lässt sie leicht einen während des Verdunstens gebildeten Absatz. Sie schmeckt weniger sauer, als die Rhoeadsäure, und sie unterscheidet sich von dieser durch die Eigenschaft, mit Bleioxyd ein in Wasser lösliches Salz zu geben, so wie auch dadurch, dass sie sich beim Verdunsten leicht verändert. Sie ist leicht löslich in Wasser und in

Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die Farbe ihrer Salze ist der der vorhergehenden ähnlich, und sie scheint also denselben gefärbten Paarling zu enthalten, aber verbunden mit einer anderen Säure. Sie krystallisiren nicht und bilden beim Verdunsten braune Rückstände, die sich im Allgemeinen in siedendem, 60 procentigem Alkohol auflösen. Sie müssen im luftleeren Raume verdunstet werden, wenn man sie unzerstört erhalten will; im entgegengesetzten Falle wird der Rückstand schwarz und die daraus abgeschiedene Säure ist dann gelbbraun. Die Salze von Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Baryt und Kalkerde sind alle braun und zerfliesslich, aber die verdünnte Lösung derselben violett. Das Kalksalz ist jedoch sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Das ***Bleioxydsalz*** wird durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in der siedenden Säure und durch Verdunsten bis zur Trockne erhalten. Es ist unauflöslich in siedendem Alkohol. Das ***Silberoxydsalz*** wird auf dieselbe Weise, wie das Bleisalz, erhalten. Es ist nach dem Trocknen dem Kalisalz ähnlich, zerfliesslich und in Alkohol auflöslich.

Catechugerbsäure und Catechusäure. Delffs [1]) hat eine sehr interessante vergleichende Untersuchung über das bengalische Catechu und die Varietät davon angestellt, welche im Handel in Würfeln vorkommt oder in Stücken, deren Form ausweist, dass sie abgeplattete Würfel sind, und welche im Handel Gutta Gambir genannt wird.

Das bengalische Catechu gibt bei der Extraction mit Aether sehr viel Catechugerbsäure, das letztere dagegen wenig oder keine.

Die Catechugerbsäure fängt, wenn man ihre Lö-

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 162.

sung auf einem flachen Gefässe stehen lässt, bald an sich zu verwandeln und kleine nadelförmige Krystalle abzusetzen, seltener Körner, und diese Verwandlung fängt in Berührung mit der Luft an und erstreckt sich dann immer weiter in die Flüssigkeit hinein. Die Krystalle sind Catechusäure. Dies hat völlige Analogie mit der Verwandlung der Galläpfelsäure in Gallussäure.

In dem Gutta Gambir hat die Verwandlung schon vor dem Eintrocknen dieser Handelswaare stattgefunden, wodurch diese nun zum Gerben untauglich geworden ist.

Delffs analysirte die Catechusäure, und bekam dafür folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,16	54,29	7	53,846
Wasserstoff	5,29	5,57	8	5,128
Sauerstoff	40,55	40,14	4	41,026

was er zu $\dot{\text{H}} + C^7H^6O^5$ berechnet. Er hat aber keinen Versuch gemacht, um die Sättigungscapacität der Säure zu bestimmen, und es lässt diese Analyse die Frage über die richtige empirische Formel der Catechusäure eben so unentschieden, wie vorher.

Rochleder [1]) hat eine weitläufige und vielleicht sorgfältige analytische Arbeit über die Caffeegerbsäure mitgetheilt, welche er im wasserhaltigen Zustande zusammengesetzt fand aus $C^{16}H^{18}O^8$, was nach der Analyse eines Bleisalzes $= \dot{\text{Pb}} + C^{16}H^{16}O^7$ eine Säure auszuweisen scheint, welche 1 Atom basisches Wasser enthält. Aber ein basisches Bleisalz fand er **Caffeegerbsäure.**

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 300.

zusammengesetzt aus 4 $\dot{P}b + C^{32}H^{30}O^{13}$, und ein anderes aus 3 $\dot{P}b + C^{32}H^{30}O^{13}$.

Rochleder hat sich nicht die Mühe gegeben, Kenntniss von den früheren Arbeiten Anderer zu nehmen, und er hat deshalb Pfaff's schöne Arbeit (Jahresb. 1833, S. 208) ganz unberücksichtigt gelassen, wobei dieser gefunden hatte, dass der Caffee ausser dem Gerbstoff eine eigenthümliche Säure enthält, welche er Caffeesäure nannte, und Rochleder hat zufolge der von ihm angewandten Bereitungsmethode ein Gemenge von beiden Säuren studirt, wodurch seinen Resultaten der Werth mangelt, den sie sonst haben würden.

Caffeesäure. Zu derselben Bemerkung, welche die Unbekanntschaft mit den Entdeckungen der Vorgänger betrifft, hat Payen [1]) Veranlassung gegeben. Er hat in der That die Caffeesäure dargestellt, aber er hat sie für eine neue Säure gehalten und dieser einen neuen Namen gegeben, nämlich *Acide chloroginique* (von χλορος, grün, und γεννιαω, ich erzeuge, wegen der Eigenschaft verschiedener ihrer salzartigen Verbindungen grün zu werden, eine Farbenveränderung, welche mit den Salzen eines grossen Theils der Gerbsäuren und der Verwandlungsproducte davon stattfindet).

Payen's Arbeit hat jedoch ein besonderes Interesse durch die Entdeckung eines krystallisirenden Doppelsalzes der Caffeesäure mit Kali und Caffein (oder Thein) erhalten, welches er aus dem Caffee auszog.

Caffeesaures Caffein-Kali wird erhalten, wenn man ungerösteten und fein zerstossenen Caffee zuerst mit Aether und darauf mit wasserfreiem Alkohol auszieht, wodurch andere Bestandtheile aus dem Caffee

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 266.

entfernt werden, und dieses Doppelsalz in dem ausgezogenen Rückstande bleibt. Dieser Rückstand wird dann mit 60 procentigem Alkohol so oft wiederholt ausgekocht, bis dieser nichts mehr auflöst, der Alkohol aus der Lösung abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit bis zur Dicke eines Syrups verdunstet. Dieser Syrup wird dann mit seiner 3fachen Volummenge 80 procentigen Alkohols vermischt, welcher ein dickes Magma daraus abscheidet, während der grösste Theil von dem Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wird das ausgefällte Magma in wenig Wasser wieder aufgelöst und von Neuem durch 80 bis 90 procentigen Alkohol wieder aufgelöst, so behält der Alkohol noch etwas von dem Salz aufgelöst. Die Alkohollösungen werden abdestillirt und der syrupdicke Rückstand mit $\frac{1}{4}$ seines Volums 90 procentigen Alkohols vermischt und 48 Stunden lang an einem kühlen Ort stehen gelassen, wobei das Salz in Körnern anschiesst, die man auf einem Filtrum wäscht, zuerst mit kaltem 65 procentigen Alkohol und darauf mit Alkohol von 70 bis 85 Proc. Das gewaschene Salz wird dann im Wasserbade in einer geringeren Quantität 60 procentigen Alkohols aufgelöst, woraus es beim Erkalten fast rein in zu Kugeln zusammengewachsenen Prismen anschiesst. Durch Umkrystallisirungen aus siedendem starken Alkohol erhält man das Salz ganz rein, angeschossen in feinen Prismen, welche von einem gemeinschaftlichem Mittelpunkte ausgehen.

Dieses Salz verträgt $+ 150^0$ ohne Veränderung, bei $+ 180^0$ schmilzt es und wird gelb, es kommt dann ins Sieden und schwillt zu seinem 5fachen Volum an. Nach dem Erkalten ist es eine blasige, gelbe, feste, aber leicht pulverisirbare Masse. Beim Erhi-

tzen bis zu + 230° wird es braun und mehr zersetzt, wobei Caffein anfängt, sich zu sublimiren. Noch stärker erhitzt schmilzt es von Neuem, es gibt dann alkalische Dämpfe und schwillt zu einer blasigen, kohligen Masse an.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser, aber in siedendem um so viel leichter, dass eine im Sieden gesättigte Lösung beim Erkalten ganz erstarrt. Die Lösung des Salzes in Wasser kann jedoch nicht verdunstet werden, ohne dass sich nicht die Caffeesäure dabei verändert, so dass sie ein braunes Salz an den Rändern absetzt, und einen braunen oder dunkelgrünen nicht krystallisirenden Rückstand gibt. In wasserfreiem, selbst siedenden Alkohol ist das Salz fast völlig unauflöslich. Aber durch Auflösen in siedendem 95 procentigem Alkohol wird es am besten krystallisirt erhalten. Von wasserhaltigem Alkohol wird es um so leichter aufgelöst, je mehr Wasser derselbe enthält.

Wird das krystallisirte Salz schwach in geschmolzenem Kalihydrat erhitzt, so färbt es sich zuerst gelb und darauf zinnoberroth. In stärkerer Hitze schmelzen die Krystalle, wobei sich Ammoniak entwickelt und die Masse gelb wird. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle des Salzes violett; concentrirte Salzsäure bewirkt dieselbe Farbenveränderung, aber schwächer. Durch Salpetersäure werden sie orangegelb.

Vermischt man eine Lösung des Doppelsalzes in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, und sättigt sie dann mit kohlensaurem Kalk, so bleibt in der Lösung schwefelsaures Kali zurück, gemengt mit zweifach-caffeesaurem Caffein-Kali, was nach dem Eintrocknen

der Flüssigkeit mit Alkohol ausgezogen werden kann, welches aber nicht genauer beschrieben worden ist.

Aus diesem angeführten Doppelsalze bereitete Payen die Caffeesäure auf folgende Weise: das Salz wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung sogleich mit Bleizucker gefällt, der gelbgrüne Niederschlag gewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde so rasch wie möglich verdunstet, wobei sie eine unregelmässige, krystallinische Masse zurückliess, welche nach dem Waschen mit geringen Quantitäten kalten Alkohols und Trocknen weiss erhalten wurde. Sie ist nicht flüchtig, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, löst sich leicht in Wasser und schiesst daraus schwierig an in sternförmig zusammen gefügten Nadeln oder in kugelförmig zusammen gefügten Prismen. Sie ist wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, aber leichter löslich in Alkohol, je wasserhaltiger derselbe ist. Payen gibt an, dass er bei der Analyse sowohl der freien Säure als auch ihres Bleisalzes gleiche Resultate erhalten habe, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,0	14	56,801
Wasserstoff	5,6	16	5,392
Sauerstoff	38,4	7	37,807.

Daraus würde dann folgen, dass entweder die Säure durch Trocknen wasserfrei wird, oder dass das Bleisalz 1 Atom Wasser enthält. Dieses Bleisalz bestand aus 60 Proc. Bleioxyd und 40 Proc. Säure, was 1 Atom Säure auf 2 Atome Bleioxyd ausweist. Die Analyse des Kalidoppelsalzes ergab auch keine bestimmte Proportionen zwischen Kali und Caffein, nämlich 63,5 Caffeesäure, 7,5 Kali und 29 Caffein, so dass die Zusammensetzung dieser Säure offenbar

einer genaueren Untersuchung bedarf, besonders da die Rechnung 0,8 Proc. Kohlenstoff mehr ausweist, als die Analyse gegeben hat.

Caffeesaures Bleioxyd ist, so wie es durch neutrales essigsaures Bleioxyd abgeschieden wird, grüngelb und flockig, aber mit Bleiessig gefällt ist es rein gelb, und es ist die Verbindung, welche analysirt wurde.

Wird das oben angeführte Doppelsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Bleioxyd digerirt, so löst sich ein Theil von diesem auf. Leitet man dann Kohlensäuregas in die Lösung, so schlägt sich ein geleeähnliches, durchsichtiges caffeesaures Bleioxyd nieder, während kohlensaures Kali und Caffein in der Lösung zurückbleiben, so dass sie nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit mit siedendem wasserfreiem Alkohol getrennt werden können, welcher das Caffein auflöste.

Die Lösung des Doppelsalzes in Wasser fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, wenn man nicht ein wenig Ammoniak hinzufügt, wodurch dann ein Niederschlag entsteht, welcher zuerst grün ist, dann braun wird und die Innenseite des Gefässes mit reducirtem Silber überzieht.

Digitalsäure. Morin[1]) hat in der Digitalis purpurea eine eigenthümliche neue Säure entdeckt, welche er Digitalsäure nennt. Um sie zu erhalten, bereitet man eine warme Infusion der Blätter von Digitalis purpurea, verdunstet sie bis zur Consistenz eines steifen Syrups, und vermischt diesen mit sehr vielem 92 bis 94 procentigem Alkohol, um in diesem unlösliche Stoffe abzuscheiden. Wenn ein neuer Zusatz von Alkohol die geklärte Flüssigkeit nicht mehr trübt, so lässt man sie sich völlig

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 377.

absetzen und destillirt von der abgegossenen klaren Flüssigkeit den Alkohol ab. Der Rückstand wird bis zur Consistenz eines dicken Extracts verdunstet und dieses mit Aether ausgekocht, was man so oft wiederholt, als sich noch etwas darin auflöst. Der Aether zieht die Digitalsäure aus, so wie auch einen bitter schmeckenden Körper, das Digitalin. Die Lösung in Aether wird mit dem Hydrat von Baryt oder Kalk in kleinen Portionen nach einander vermischt, damit gut durchgeschüttelt, bis sie ein schwach geröthetes Lackmuspapier wieder blau färbt. Die Digitalsäure vereinigt sich dann mit der Erde zu einem in Aether unlöslichen Salze und das Digitalin bleibt in der Lösung zurück. Das Baryt- oder Kalksalz wird durch Waschen von Digitalin befreit, zuerst mit Aether und darauf mit 94 procentigem Alkohol, worauf man es mit Schwefelsäure zersetzt, die mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt worden ist, aber mit der Vorsicht, dass ein wenig von dem Salz unzersetzt bleibt. Dieses löst sich in der freigewordenen Säure, die man abfiltrirt. Das Ungelöste wird mit wasserfreiem Alkohol, der durch Auskochen von Luft befreit worden ist, gewaschen und in die Lösung der Säure tropfen gelassen, so lange dadurch noch aufgelöstes Salz daraus niedergeschlagen wird. Die Alkohollösung wird filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet. Die Säure wird so leicht durch die Luft zerstört, dass die Lösung bald braun wird und die Säure in gelben Krystallen absetzt, welche von der braunen, aber noch sauren Mutterlauge durch Abtropfen auf Löschpapier getrennt werden. Man löst sie dann noch ein Mal in Alkohol auf, und verdunstet die Lösung auf gleiche Weise, wodurch die Digitalsäure in farblosen Krystallen erhalten wird.

saurem Natron zersetzt, die alkalische Lösung, welche braun ist, von dem kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt und schwach mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, welche die Digitolinsäure und verschiedene andere von dem Alkali aufgelöste Stoffe ausfällt. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und mit 85 procentigem Alkohol behandelt, so lange dieser noch etwas auflöst. Die Alkohollösung wird verdunstet, wobei sie zuletzt krystallinisch erstarrt. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, welcher die Digitolinsäure auflöst, mit Zurücklassung eines nicht sauren Körpers. Die Aetherlösung setzt die Säure in Gestalt eines grünen Oels ab, welches krystallinisch erstarrt. Man löst sie noch einmal in kohlensaurem Natron und fällt sie mit Acetylsäure wieder aus, wobei sie sich in grünen Flocken abscheidet, die man nach gehörigem Auswaschen in Alkohol wieder auflöst, woraus sie dann beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt erhalten wird.

Die Digitolinsäure ist grün gefärbt, krystallisirt je nach den Umständen in Körnern oder in feinen, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln, schmeckt bitter und scharf, auf der Spitze der Zunge beissend, riecht aromatisch, nicht unangenehm, schmilzt bei $+ 30^{\circ}$ und macht auf Papier einen Fettfleck. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, röthet Lackmuspapier und treibt Kohlensäure aus Alkalien und Erden aus. Sie ist nicht analysirt worden, aber Kosmann bestimmte ihr Atomgewicht durch Analysen der Salze von Blei und von Baryt, nach einer Mittelzahl zu 4157,9. Sie hat also eine sehr geringe Sättigungscapacität.

Digitolinsaure Salze. Diese Säure gibt lösliche Salze mit Alkalien, aber die Salze von Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Die Lösung der auflös-

lichen schäumt wie die von einer Seife. Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure im Sieden in kohlensaurem Kali auflöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher einen Ueberschuss an kohlensaurem Kali ungelöst zurücklässt. Die Alkohollösung lässt beim Verdunsten eine grünbraune, krystallisirte Masse zurück, welche aromatisch riecht und scharf und bitter schmeckt. Das *Natronsalz*, auf ähnliche Weise bereitet, bildet eine eben so gefärbte butterähnliche Masse, welche keine Merkmahle von Krystallisation zeigt, und welche sich in Aether auflöst. Das durch doppelte Zersetzung gebildete *Barytsalz* fällt in gelben Flocken nieder, welche bei + 100° grün und pflasterähnlich werden. Das *Kalksalz* schlägt sich eben so nieder. Das *Eisenoxydulsalz* fällt gelbbraun, das *Zinkoxydsalz* weissgrün, das *Nickelsalz* olivengrün und das *Kobaltsalz* hell gelbgrün nieder. Das *Bleioxydsalz* scheidet sich dunkelgrün ab, aber es klebt pflasterähnlich am Glase. Es schmilzt bei + 60° und ist dann pflasterähnlich, aber es erstarrt ohne alle Zeichen von Krystallisation. Aether theilt es in ein Salz mit Ueberschuss an Säure, welches sich auflöst und beim Verdunsten in Gestalt einer unregelmässig krystallisirten hellgrünen Masse zurückbleibt, und in ein basisches, unlösliches Salz, welches die Säure mit 6 Mal so viel Bleioxyd verbunden enthält, wie in dem neutralen. Das *Kupferoxydsalz* fällt gelbgrün nieder, das *Quecksilberoxydsalz* hellgelb, das *Silberoxydsalz* grünlich, wird aber bei + 100° schwärzlich. Das *Antimonoxydsalz* fällt aus dem Kalisalz durch weinsaures Antimonoxyd-Kali hellgelb und so fein zertheilt nieder, dass es sich schwierig absetzt.

Tonkasäure und Cumarsäure.

Bleibtreu[1]) hat **De la Lande's** Untersuchungen über das Coumarin und die Acide coumarique (Jahresb. 1844, S. 443) einer Revision unterworfen, welche im Ganzen die Angaben desselben bestätigen, aber einige derselben berichtigen.

Bleibtreu hat bei derselben Gelegenheit diesen riechenden Körper aus dem Waldmeister, Asperula odorata, und aus Antoxanthum odoratum ausgezogen, und ihn mit dem aus Tonkabohnen verglichen, wobei sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Eigenschaften völlig übereinstimmend zeigten.

Das Tonkastearopten oder das Coumarin besitzt alle Eigenschaften einer schwachen Säure, und vereinigt sich mit Salzbasen. Man hat also Grund, diese beiden Namen gegen den von *Tonkasäure* zu vertauschen.

Bleibtreu bereitet die Tonkasäure aus dem Waldmeister auf folgende Weise: Die Pflanze wird zur Zeit des Blühens gesammelt, getrocknet und ein dünnes Alkoholextract daraus bereitet. Man behandelt dieses dann mit siedendem Wasser, filtrirt die Lösung und schüttelt sie nach dem Erkalten mit Aether, welcher die Tonkasäure daraus aufnimmt, die dann beim Verdunsten des Aethers in Gestalt einer gelben, honigähnlichen Masse zurückbleibt. Behandelt man diese mit siedendem Wasser, so setzt sich daraus beim Erkalten die Tonkasäure ab, anfangs in Gestalt einer Trübung, aber nachher in zolllangen, weissen Nadeln, welche 2 bis 3 Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden müssen, ehe sie farblos geworden sind.

Aus den Tonkabohnen bereitet er sie nach folgen-

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 177.

dem Verfahren: Die Bohnen werden zerschnitten, zerstossen und mit starkem Spiritus ausgezogen, welcher dann nach dem Verdunsten bis zum Syrup schon viel von der Säure absetzt. Durch Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und durch Umkrystallisirungen wird sie leicht und ohne die Anwendung von Aether rein erhalten, welcher sich schon aus dem Grunde weniger gut eignet, weil die Bohnen ein fettes Oel enthalten, welches sich mit dem Aether vereinigt, und in diesem Oel dann viel von der Säure aufgelöst bleibt.

Delalande fand die Tonkasäure nach der Formel $C^{18}H^{14}O^{4}$ zusammengesetzt, aber Bleibtreu erhielt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,91	18	74,009
Wasserstoff	4,30	12	4,098
Sauerstoff	21,79	4	21,813,

was vermuthlich $= \dot{H} + C^{18}H^{10}O^{3}$ ist, was sich um 1 Aequivalent Wasserstoff von Delalande's Resultat unterscheidet.

Die neue Säure, in welche sich die Tonkasäure durch Kochen mit höchst concentrirter Kalilauge verwandelt, und welche wir Cumarsäure nennen können, fand Bleibtreu eben so zusammengesetzt, wie Delalande, nämlich $= \dot{H} + C^{18}H^{14}O^{5}$. Sie entsteht aus der ersteren durch Hinzufügung der Bestandtheile von 1 Atom Wasser, aber nach Delalande's Formel enthält die Tonkasäure bereits schon den ganzen Wasserstoffgehalt, so dass sich also bei ihrer Verwandlung 1 Aequivalent Wasserstoff gasförmig entwickeln müsste, und dass dieses der Fall sei, hat Delalande auch angegeben, aber Bleibtreu konnte es nicht eher bestätigt finden, als bis die Hitze bei

der Verwandlung bis zu einem so hohen Grade getrieben worden war, dass Spirsäure gebildet wurde, in welchem Fall sich dann Wasserstoffgas zu entwickeln anfing. Bleibtreu glaubt, dass Delalande's Beobachtung einen solchen Grund habe, weil er als eine Reaction auf Cumarsäure angegeben hatte, dass sich diese durch Eisenoxydsalze violett färbe, gleichwie die Spirsäure. Aber diese Eigenschaft konnte Bleibtreu nicht an der Cumarsäure erkennen, wenn sie völlig frei von Spirsäure war.

Unter dem Namen Nitrocoumarin beschrieb Delalande einen Körper, welcher aus Cumarsäure durch kalte starke Salpetersäure erhalten wird, ganz einfach durch Vereinigung unter Entwickelung von Wärme, aber ohne Zersetzung der Säure. Bleibtreu's Versuche entwickeln die Zusammensetzung und Natur dieses Körpers. Er fand ihn zusammengesetzt aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,02	18	56,54
Wasserstoff	2,64	10	2,62
Stickstoff } Sauerstoff }	41,34	2	7,34
		8	33,50.

Aus der Cumarsäure sind also die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser ausgetreten und diese durch 1 Atom wasserfreie Salpetersäure ersetzt worden, = $\dddot{\ddot{N}} + C^{18}H^{10}O^{3}$. Aber es ist sehr wahrscheinlich, dass die richtige Zusammensetzung dieser Verbindung durch $\dot{H}\dddot{\ddot{N}} + C^{18}H^{8}O^{2}$ ausgedrückt werden muss, da sie die Eigenschaften einer gepaarten Salpetersäure hat. Delalande's Analyse unterscheidet sich von der von Bleibtreu um 1 Aequivalent Wasserstoff mehr.

Bleibtreu huldigt den metaleptischen Ansichten

und stellt also die Zusammensetzung so dar, dass sie eine Tonkasäure sei, worin 2 Atome Wasserstoff ersetzt sind durch nicht weniger als 2 Atome Stickstoff und 4 Atome Sauerstoff, d. h. 1 Aequivalent durch 5 andere Aequivalente.

Nach diesen Versuchen muss sie *Cumarsalpetersäure* genannt werden. Sie vereinigt sich mit Alkali zu einem Salz, dessen Lösung eine gelbe Farbe hat, und woraus sie durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Sie kann mit einer Lösung von Kali in Alkohol gekocht werden, ohne dass sie sich dadurch zersetzt, und die Lösung des Kalisalzes schlägt aus einer Lösung von Bleizucker cumarsalpetersaures Bleioxyd mit pomeranzengelber Farbe, und aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd cumarsalpetersaures Silberoxyd mit schöner orangenrother Farbe nieder. Diese Metallsalze sind ziemlich auflöslich in Wasser aber weniger in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Analyse zeigte, dass sie cumarsalpetersaure Salze sind, und stärkere Säuren scheiden die Säure unverändert wieder ab.

Die Cumarsalpetersäure wurde in Alkohol aufgelöst, in die Lösung Ammoniakgas und darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet bis zur Sättigung der rothen Lösung. Die Absicht dabei war, eine Aminsäure zu bekommen, was aber nicht glückte. Es schied sich dabei kein Schwefel ab und die Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher Schwefel enthielt, aber dessen Natur nicht genauer untersucht wurde.

Erythrinsäure.

Schunck [1]) hat die Roccella tinctoria (Var. fuciformis), gewachsen auf Angola und Madagascar, un-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 449.

tersucht, und hat daraus eine schwache Säure ausgezogen, welche er ***Erythrinsäure*** nennt, wegen ihrer Eigenschaft, mit Ammoniak einen rothen Farbstoff zu bilden.

Die Flechte wird zerschnitten, eine Weile mit Wasser gekocht, und die Flüssigkeit, welche dann eine gelbe Farbe hat, durch ein Seihetuch abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten weisse krystallinische Flocken und kleine Krystalle absetzt, die mit kaltem Wasser abgewaschen werden; man trocknet sie dann, wobei sie eine graue Farbe annehmen. Man löst sie bis zur Sättigung in siedendem Alkohol wieder auf, wobei ein geringer schwarzer oder brauner Rückstand bleibt, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Aufgelöste in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse wieder aus. Diese ist die Erythrinsäure, welche die grösste Aehnlichkeit mit Heeren's Erythrin und Kane's Erythrilin hat.

Man erhält niemals viel davon, weil sich während des Kochens sehr viel davon in einen löslichen Körper verwandelt, nämlich in Pikroerythrin, worauf wir wieder zurückkommen. Ein Pfund der Flechte gibt oft nicht mehr als 60 Gran Erythrinsäure. Man kann durch Anwendung von Alkali zum Ausziehen mehr davon erhalten, aber man erhält sie dann selten rein weiss.

Sie ist farblos, schiesst aus Alkohol in sternförmigen Büscheln an, hat keinen Geruch und keinen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne Rückstand. Bei der trocknen Destillation wird sie zerstört mit Hervorbringung von Orcin. Sie bedarf 240 Theile siedendes Wasser zu ihrer Auflösung. Von Alkohol und Aether wird sie in viel grösserer Menge aufgelöst. Aus der Lösung in Alkohol wird

sie durch Wasser gelatinös abgeschieden. Sie unterscheidet sich vom Erythrin durch die Löslichkeit in Aether und vom Erythrilin durch die Löslichkeit in Wasser. Sie röthet Lackmuspapier und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,78	58,70	34	59,47
Wasserstoff	5,20	5,55	38	5,53
Sauerstoff	36,02	35,75	15	35,00

Um zu bestimmen, ob darin basisches Wasser enthalten ist, brachte er damit erythrinsaures Aethyloxyd hervor, durch Einkochen der Säure mit Alkohol, auf dieselbe Weise, wie lekanorsaures Aethyloxyd. Das Product wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,65	60,72	38	61,45
Wasserstoff	6,13	6,14	46	6,19
Sauerstoff	33,22	33,14	15	32,36

$= C^4H^{10}O + C^{34}H^{36}O^{14}$. Es ist also klar, dass die analysirte Säure $= \dot{H} + C^{34}H^{36}O^{14}$ war.

Aber als er basisches essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung der Erythrinsäure in Alkohol fällte und das ausgewaschene Salz im luftleeren Raume trocknete, so bestand das Bleisalz aus 4 $\dot{P}b$ + $C^{34}H^{30}O^{11}$, woraus folgt, dass bei der Bildung die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser aus der Säure ausgetreten sind. Ob unveränderte Erythrinsäure aus diesem Salze wieder dargestellt werden kann, ist nicht untersucht worden.

Die Bildung des Orcins aus der Erythrinsäure geschieht auf die Weise, dass aus 1 Atom wasserfreier Erythrinsäure $= C^{34}H^{36}O^{14}$ zwei Atome Kohlensäure abgeschieden und dagegen die Bestandtheile von 2

Atomen Wasser aufgenommen werden, wodurch $C^{32}H^{44}O^{14}$ entsteht, was 2 Atome Orcin ausmacht.

Die Erythrinsäure vereinigt sich mit Alkalien und alkalischen Erden zu in Wasser löslichen, aber noch nicht studirten Salzen, welche mit den Salzen von Erden und Metallen Niederschläge hervorbringen. Vermischt man die löslichen Salze mit Salzsäure, so schlägt sich die Säure gelatinös nieder. Kocht man ihre Lösung, so verwandelt sich die Lösung in kohlensaures Salz und die Lösung enthält dann Orcin, welches daraus gewonnen werden kann.

Durch kaustisches Ammoniak verwandelt sie sich ebenfalls in Orcin unter Hervorbringung der bekannten rothen Farbe.

Pikroerythrin. Die Verwandlung der Erythrinsäure durch Kochen mit Wasser bringt einen eigenthümlichen Körper, das *Pikroerythrin* hervor, dessen Bildung kein besonders langes Kochen erfordert. Die während des Kochens aufgelöste Säure setzt sich dann nicht wieder beim Erkalten ab, und die Lösung, welche einen bitteren Geschmack hat, lässt beim Verdunsten eine klebrige Masse von brauner Farbe zurück, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Behandelt man sie dann mit Wasser, so bleibt das Pikroerythrin weiss und rein zurück. In dem Wasser ist Orcin aufgelöst enthalten.

Wird die Erythrinsäure aus der Flechte durch Kochen mit Wasser bereitet, so ist es meistens der Fall, dass sich der grösste Theil der Säure in diesen Körper verwandelt. Man erhält ihn dann nach der Abscheidung der Säure auf ähnliche Weise aus der verdunsteten Lösung.

Das Pikroerythrin ist krystallisirt, aber man erhält es nicht regelmässig krystallisirt. Es ist farblos,

schmeckt stark, aber nicht unangenehm bitter, schmilzt beim Erhitzen zu einem gelblichen Liquidum, kommt dann ins Sieden, wobei Orcin überdestillirt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich viel mehr in siedendem, woraus sich aber beim Erkalten nichts wieder absetzt. Erst nach dem Verdunsten bleibt es in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse zurück. Durch Kochen verändert es sich nicht. Seine Lösung röthet schwach Lackmuspapier. Von Alkohol wird es mehr als von Wasser aufgelöst, aber die Lösung bildet beim Sieden keine Aethyloxydverbindung. Es wird auch von Aether etwas aufgelöst. Diese Löslichkeit in Aether unterscheidet es von Kane's Amarerythrin und Telerythrin, welche darin unlöslich sind. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,86	52,16	34	52,57
Wasserstoff	6,22	5,94	48	6,18
Sauerstoff	41,25	41,90	20	41,94

$C^{34}H^{48}O^{20}$ macht 1 Atom wasserfreier Erythrinsäure aus, verbunden mit den Bestandtheilen von 6 Atomen Wasser. Ob basisches Wasser in dem Pikroerythrin enthalten ist, konnte nicht ausgemittelt werden.

Der Niederschlag, welcher in Bleiessig erhalten wird, wenn man eine Lösung von Pikroerythrin in Wasser hinzugefügt, wurde bei der Analyse aus 8 $\dot{Pb}$ + $C^{34}H^{48}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden, worin also ungeachtet des ungewöhnlich grossen Gehalts an Bleioxyd kein Wasser abgeschieden worden ist.

Das Pikroerythrin hat allerdings Eigenschaften einer schwachen Säure, aber da Schunck keine Aethyloxyd-Verbindung damit erhielt, so will er es auch nicht Pikroerythrinsäure nennen, was aber dem An-

scheine nach das Richtigste gewesen wäre. Es löst sich in Alkalien und in Barytwasser auf. Durch Kochen wird die Base kohlensaures Salz, während Orcin in der Lösung bleibt. In der Luft werden diese Auflösungen bei gewöhnlicher Lufttemperatur bald roth. Das Pikroerythrin fällt nicht neutrales essigsaures Bleioxyd, aber wohl den Bleiessig. Mit Eisenchlorid gibt es eine tief purpurfarbige Flüssigkeit, woraus Ammoniak Eisenoxydhydrat abscheidet. Es fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, selbst im Sieden, aber nach einem Zusatz von Ammoniak bildet sich ein Niederschlag, aus welchem im Sieden Silber reducirt wird. Goldchlorid wird dadurch langsam im Sieden reducirt. aber dies geschieht augenblicklich, wenn man Kalihydrat hinzusetzt. Das Pikroerythrin fällt nicht eine Leimlösung.

Roccellsäure. Dieselbe Flechte enthält bekanntlich auch Roccellsäure. Schunck zieht die Erythrinsäure und Roccellsäure aus der Flechte gemeinschaftlich mit kaltem kaustischem Ammoniak aus. Die Lösung gibt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von roccellsaurem Kalk, und aus der davon abfiltrirten Lösung kann dann die Erythrinsäure mit Salzsäure ausgefällt werden. Man kann auch beide Säuren aus der Ammoniakflüssigkeit durch Salzsäure niederschlagen und aus dem Niederschlage die Erythrinsäure durch Kochen mit Wasser ausziehen. Aber die letztere wird auf diese Weise nicht so farblos erhalten, wie nach der im Vorhergehenden angeführten Methode.

Aus dem gefällten Kalksalze wird die Roccellsäure durch Behandeln mit Salzsäure abgeschieden. Nach Schunck's Versuchen hat die Roccellsäure alle Eigenschaften einer fetten Säure. Sie setzt sich aus einer Lösung in siedendem Alkohol in Gestalt einer

weissen, krystallinischen Masse ab und durch freiwillige Verdunstung wird sie in breiteren und mehr ausgebildeten Krystallen erhalten. Sie schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Bei der trocknen Destillation geht ein ähnliches Liquidum über, welches krystallinisch erstarrt, worauf in der Retorte wenig oder nichts zurückbleibt. Wird das Uebergegangene von Neuem destillirt, so krystallisirt es nicht wieder. Es wurde nicht untersucht. Die Roccellsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen röthen stark Lakmuspapier. Im Uebrigen fand er Heeren's Angaben über diese Säure bestätigt, und dieselbe zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,07	65,83	24	66,97
Wasserstoff	10,69	10,73	46	10,69
Sauerstoff	22,34	23,44	6	22,34

Ein Bleisalz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus 2 $\dot{P}b + C^{24}H^{44}O^{5}$, wonach die Säure in freier Form = $\dot{H} + C^{24}H^{44}O^{5}$ ist.

Die Verbindungen der Roccellsäure mit Salzbasen besitzen alle die eigenthümlichen Charactere, welche Seifen oder die Salze der fetten Säuren auszeichnen.

Knop und Schnedermann[1]) haben ferner gefunden, dass sich die Usnesäure durch Behandeln mit Salpetersäure ohne Wärme langsam in einen gelben harzähnlichen Körper verwandelt, welcher sich in der Säure auflöst und durch Wasser ausgefällt werden kann. Durch Auflösen in Alkohol kann er von der darin nicht auflöslichen, unveränderten Usnesäure gereinigt werden. Nach dem Verdunsten sieht er einem gelben Harz ähnlich aus, aber er ist eine Verbindung Usnesäure.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 364.

mit Salpetersäure und brennt beim Erhitzen mit Heftigkeit ab. Seine Lösung in Alkohol wird beim Schütteln mit Eisenvitriol schön grün. Kocht man diesen Körper mit Wasser, so färbt er sich braun und wird verändert.

Kocht man die Lösung der Säure in überschüssigem Kali mit Bleisuperoxyd, so verwandelt sie sich vollständig in Kohlensäure und in Wasser.

Sticlinsäure. Sie fanden ferner, dass der bittere Körper in der Sticta pulmonaria, welchen man als Cetrarsäure betrachtet hat, eine andere, aber dieser verwandte Säure ist, welche sie ***Stictinsäure*** nennen. Sie wird auf dieselbe Weise ausgezogen, wie die Cetrarsäure, und ist auch eben so schwierig rein zu erhalten. Sie ist weniger leicht löslich in Spiritus, als diese, und sie färbt sich nicht blau, wenn man diese Lösung mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure kocht, und mit Kali bildet sie ein viel schwerer lösliches Salz, als die Cetrarsäure.

Purrinsäure. Zu den im Jahresberichte 1846, S. 679, mitgetheilten Angaben über das Purree und die darin befindliche Säure hat Erdmann [1]) folgende Nachträge geliefert. Er hatte eine neue Portion davon in kugelförmigen Klumpen von etwa 5 Zoll Durchmesser erhalten, an denen sich deutliche Eindrücke von einem Presstuche zeigten. Sie enthielten wenig von der braunen theerähnlichen Masse, die bei der ersten Untersuchung gefunden wurde, dagegen fand er darin eine nicht unbedeutende Quantität benzoësaures Kali und eine geringe Quantität Purron, ausser purrinsaurer Talkerde, welche die Hauptmasse davon ausmachte.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 385.

In Bezug auf die Differenz, welche zwischen seinen und Stenhouse's Analysen der Purrinsäure stattfindet, stellte er eine Analyse von purrinsaurem Kali an, wobei er sein früheres Resultat bestätigt fand.

Darauf hat er folgende Verwandlungsproducte studirt, nämlich:

1. Durch *Salzbilder.* Chlor und Brom wechseln aus der Purrinsäure 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome von dem Salzbilder aus, und bringen dabei neue Säuren hervor, welche viele von den Eigenschaften der Purrinsäure behalten, und ***Chlorpurrinsäure*** und ***Brompurrinsäure*** genannt werden können.

Die erstere von diesen wird erhalten, wenn man die Säure in Wasser aufschlämmt und einen Strom von Chlorgas hineinleitet. Die Säure wird dabei dunkler gelb, das krystallinische Ansehen verschwindet, und sie verwandelt sich in gelbe Flocken. Man hört dann mit dem Zuleiten des Chlors auf, weil ein Ueberschuss von diesem das Product wieder zerstört. Chlorpurrinsäure.

Es wird dann auf ein Filtrum genommen, mit Wasser gewaschen, und in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten anschiesst. Man reinigt es dann noch durch einige Umkrystallisirungen.

Die Chlorpurrinsäure schiesst in goldgelben, glänzenden Krystallschuppen an, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, welcher, wenn er kalt ist, wenig davon auflöst. Ihre empirische Zusammensetzung wird durch $C^{40}H^{28}Cl^{4}O^{21}$ ausgedrückt.

Sie bildet eigenthümliche gelbe Salze mit Basen, welche grosse Neigung haben, gelatinös zu werden, wenn man sie aus Wasser abscheidet. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, aber sie werden daraus durch kohlensaures Kali abge-

schieden, wenn man dieses in einer gewissen Menge hinzusetzt, in gelben gelatinösen Flocken, welche von den Salzen von Kali und von Ammoniumoxyd nach einigen Tagen in der Flüssigkeit in krystallinische Aggregate übergehen. Das Natronsalz bleibt aber gelatinös. Die Salze von Erden und Metalloxyden, welche durch doppelte Zersetzung niedergeschlagen werden, bleiben ebenfalls gelatinös, und haben gewöhnlich eine orangegelbe Farbe. Sie sind etwas löslich in Wasser, so dass sie nicht ohne grossen Verlust ausgewaschen werden können.

Brompurrinsäure.

Wird die Purrinsäure pulverförmig mit Brom und Wasser geschüttelt, so bildet sich die Brompurrinsäure. Sie wird zuerst mit Wasser gewaschen und darauf mit kaltem Alkohol, und dann in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten in mikroscopischen, goldgelben Nadeln anschiesst. Die übrig bleibende Flüssigkeit enthält keine krystallisirbare Säure mehr, aber sie lässt nach dem Verdunsten die Brompurrinsäure in einer anderen Modification zurück, welche amorph und in Alkohol viel leichter löslich ist, als die krystallinische. Unter einem Microscope zeigt sie sich aus amorphen Kugeln bestehend, die man auch der krystallinisch abgesetzten eingemengt findet. Zuweilen ist es der Fall, dass die krystallinische Modification nach dem Auflösen in Alkali beim Ausfällen mit einer Säure in die amorphe Modification übergegangen ist. Welche Umstände diesen Uebergang bestimmen, ist unbekannt, aber die amorphe Modification lässt sich nicht in die krystallinische verwandeln. Die empirische Formel für beide ist $C^{40}H^{28}Br^{4}O^{21}$.

Mit Salzbasen bildet sie, wie die Chlorpurrinsäure, gallertförmige Verbindungen, aber die Salze von Kali

und Ammoniumoxyd gehen allmälig in feine nadelförmige Krystalle über.

Lässt man bei der Bereitung der beiden angeführten Säuren die Salzbilder weiter einwirken, so entstehen andere Producte, und zuletzt ist die neu gebildete Säure ganz und gar in diese verwandelt. Diese Producte sind in Wasser auflöslicher. Das, was durch Chlor hervorgebracht wird, schlägt sich einem Theil nach in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, welches sich mit brauner Farbe in kohlensaurem Ammoniumoxyd auflöst. Aber aus dieser Lösung kann kein krystallisirtes Product erhalten werden.

2. Durch *Schwefelsäure*. Im Jahresberichte 1846, S. 687, wurde angeführt, dass die Purrinsäure durch concentrirte Schwefelsäure in Purron verwandelt wird, dass sich aber dabei zugleich eine gepaarte Schwefelsäure bildet, welche von Erdmann jetzt genauer studirt und *Hamathionsäure* genannt worden ist. Der Grund zu dieser ungewöhnlichen Benennungsweise für eine gepaarte Schwefelsäure ist nicht angegeben worden. Wir wollen sie *Purrinschwefelsäure* nennen. **Purrinschwefelsäure.**

Die saure Flüssigkeit, woraus sich das Purron abgesetzt hat, wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich noch ein wenig Purron daraus niederschlägt. Sie wird davon abfiltrirt, mit kohlensaurem Baryt oder mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und wieder abfiltrirt. Die klare Lösung verträgt nicht die Verdunstung in der Wärme, man muss sie daher im luftleeren Raume verdunsten, wobei beide Salze gummiähnlich zurückbleiben. In Wasser wieder aufgelöst und mit Bleiessig gefällt, erhält man ein basisches Bleisalz, woraus die Purrinschwefelsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Sie gibt

nach dem Verdunsten einen Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. In Wasser aufgelöst und lange Zeit gekocht, fängt die freie Säure an sich zu zersetzen, so dass sie dann mit Chlorbarium einen Niederschlag bildet. Durch die Verbrennungs-Analyse des basischen Bleisalzes wurde die Säure aus $\dddot{S} + C^{14}H^{14}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden. Wiewohl das gefundene Resultat der Analyse mit den berechneten Quantitäten der brennbaren Bestandtheile gut übereinstimmt, so bleibt doch noch eine Unklarheit in dem Begriffe über die richtige Zusammensetzung dieser Säure übrig. Bei der Analyse des neutralen Barytsalzes wurden 6 Procent Baryt zu viel erhalten, und bei der des neutralen Bleioxydsalzes 2,4 Procent Bleioxyd zu wenig, so wie auch bei der des basischen Bleioxydsalzes 2 bis 3 Procent zu viel. Erdmann fand ausserdem, dass wenn man diese Salze in der Wärme in offener Luft verdunstet, die Flüssigkeit sauer wird, und dass sich daraus ein etwas braun gefärbtes schwefelsaures Salz niederschlägt. Wenn das Salz aus $\dot{R}\dddot{S} + C^{14}H^{14}O^{12}$ besteht, sa kann die Lösung beim Ausfällen der schwefelsauren Base unter keiner anderen Bedingung sauer werden, als dass sie auf Kosten der Luft eine andere neue Säure bildet. Würde dagegen die Säure aus $\dot{H}\dddot{S} + C^{28}H^{28}O^{24}\dddot{S}$ bestehen, so müsste der von Erdmann beobachtete Fall eintreffen, indem, wenn 1 Atom von der gepaarten Säure die Schwefelsäure verliert, 2 Atome von der Base ausgefällt werden, während 1 Atom von der gepaarten Säure frei wird.

Erdmann berechnet die Bildung der Purrinschwefelsäure auf folgende Weise: Ein Atom Purrinsäure besteht aus $C^{40}H^{32}O^{21}$; wenn davon 2 Atome Pur-

ron $C^{13}H^8O^4$ abgehen, so bleibt $C^{14}H^{16}O^{15}$, aus dem die Bestandtheile von 1 Atom Wasser austreten, womit sich die überschüssige Schwefelsäure vereinigt.

3. Mit *Salpetersäure* bildet die Purrinsäure nicht weniger als 3 gepaarte Salpetersäuren, die von Erdmann beschrieben und analysirt worden sind.

a) *Purrinsalpetersäure.* Der Verf. nennt sie *Nitroeuxanthinsäure.* Sie wird erhalten, wenn man trockne Purrinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht einlegt und darin an einem kühlen Orte 24 Stunden lang liegen lässt. Die Purrinsäure fängt an sich darin aufzuquellen, und ist nach Verlauf jener Zeit in eine hellgelbe körnige Masse verwandelt, über der eine rothgelbe Lösung steht, welche ein wenig Oxalsäure enthält. Eine eigentliche Gasentwickelung findet dabei nicht statt, und die Salpetersäure wird nicht durch die Bildung der Purrinsalpetersäure zersetzt, sondern es treten die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aus der Purrinsäure aus, welche durch 1 Atom Salpetersäure ersetzt werden. Man lässt die körnige Masse abtropfen, wäscht sie mit Wasser und löst sie dann in einer grossen Menge siedenden Alkohols auf, woraus sie beim Erkalten blass strohgelb wieder niederfällt, ohne deutliche Krystalle zu bilden, aber unter einem Mikroscop erkennt man feine Blätter. Sie ist wenig oder nicht löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, auch nur wenig in siedendem Alkohol. Nach dem Trocknen bei + 120° besteht sie aus $C^{40}H^{30}N^2O^{25} = \ddot{\ddot{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$. Sie würde demnach wasserfrei sein, was zwar nicht unmöglich, aber nicht sehr wahrscheinlich ist. Erdmann schliesst es jedoch aus der Analyse eines Bleisalzes, welches aus $\dot{P}b^2\ddot{\ddot{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$ zusammen-

Purrinsalpetersäure.

gesetzt gefunden wurde. Aber wenn dieses Salz 1 Atom Wasser z. B. in Gestalt von $\dot{P}b\dot{H}$ enthält, so ist der Beweis nicht entscheidend, so wie es auch durchaus nicht, wie Erdmann vermuthet, beweisen kann, dass diese Säure in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis sättigt. Im Uebrigen ist die Zusammensetzung von keinem anderen Salze dieser Säure untersucht worden.

Die Salze der Purrinsalpetersäure haben grosse Neigung sich gelatinös abzuscheiden. Die Säure wird in der Wärme von kohlensaurem Kali mit gelber Farbe aufgelöst und die Lösung gelatinirt beim Erkalten, aber in der Gallert bilden sich allmälig Krystalle aus. Das Ammoniumoxydsalz gibt gelatinöse gelbe Niederschläge mit kohlensaurem Kali, Chlorbarium, salpetersaurem Nickeloxyd, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Kupferoxyd. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein rothbrauner, mit schwefelsaurem Eisenoxyd ein hellbrauner, und mit salpetersaurem Silberoxyd ein orangegelber Niederschlag, die sich beim Auswaschen wieder auflösen. Diese gelatinösen Niederschläge backen beim Trocknen zusammen und bekommen dabei einen glasigen Bruch. Beim Erhitzen brennen sie mit Verpuffung ab.

Coccinsalpetersäure.

b. ***Coccinsalpetersäure.*** Wird von Erdmann *Kokkinonsäure* genannt. Sie entsteht, wenn man die Purrinsäure in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, wobei sie sich in dieser auflöst, und bald darauf entsteht eine heftige Entwickelung von rothen Dämpfen, welche noch lange Zeit fortfährt, nachdem man das Gefäss vom Feuer genommen hat. Nach dem Erkalten ist die Säure in gelben Körnern daraus angeschossen, welche nach dem Trocknen durch Reiben stark elektrisch werden.

Bei der Bereitung dieser Säure ist es nicht leicht, den richtigen Punkt zu treffen, wo alle Purrinsalpetersäure zerstört worden ist, so dass, wenn dies nicht stattgefunden hat, die Coccinsalpetersäure mit Krystallschuppen von dieser gemengt erhalten wird. Dadurch hat die Zusammensetzung der Coccinsalpetersäure nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Eine sie auszeichnende Eigenschaft besteht darin, dass sie mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet, welche den Namen für die Säure veranlasst haben, von coccineus, roth. Diese Säure enthält auf jedes Atom Salpetersäure weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als die vorhergehende. In dem Kalisalze wurden 19,49 Proc. Kali, 38,6 Proc. Kohlenstoff und 1,09 Proc. Wasserstoff gefunden.

Löst man die Säure in Kalihydrat auf, so kann aus der Lösung das neutrale Kalisalz scharlachroth ausgefällt werden, wenn man eine starke Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, indem dieses Salz in einem Wasser, welches kohlensaures Kali enthält, ziemlich unlöslich ist, aber es löst sich auch in reinem Wasser schwer auf. Das Ammoniumoxydsalz ist ebenfalls roth, aber es wird nicht durch kohlensaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen.

4. Durch eine noch weiter fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure wird die dritte Säure hervorgebracht, welche Erdmann ***Oxypikrinsäure*** nennt, und worauf wir weiter unten wieder zurückkommen, unter dem Namen von Styphninsalpetersäure.

Chlor- und Brompurron.

Aehnliche Verwandlungsversuche hat Erdmann mit dem Purron angestellt:

1. Durch ***Salzbilder.*** Diese Verwandlungsproducte werden nicht direct hervorgebracht, sondern

durch Behandlung der Chlor- oder Brom-Purrinsäure mit concentrirter Schwefelsäure, worin sich die Säuren auflösen. Aus dieser Lösung fällt Wasser dann Chlorpurron oder Brompurron in Gestalt eines gelben Pulvers aus. Von diesen ist jedoch nur das Chlorpurron genauer untersucht worden, welches aus $C^{15}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden wurde, worin also 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist.

Die saure Flüssigkeit, woraus das Chlorpurron ausgefällt worden ist, enthält eine gepaarte Schwefelsäure, deren Säure sowohl Schwefelsäure als Chlor enthält. Es wäre also recht wichtig gewesen, von der Beschaffenheit dieser Säure einen Begriff zu bekommen, ob z. B. der Paarling der Schwefelsäure $C^{14}H^{12}Cl^{2}O^{12}$ gewesen ist.

2. Mit *Salpetersäure* gibt das Purron ebenfalls 3 gepaarte Salpetersäuren, von denen aber die dritte dieselbe ist, welche am Ende auch aus der Purrinsäure erhalten wird.

a) ***Purronsalpetersäure.*** Ist von Erdmann ***Porphyrinsäure*** genannt worden. Sie wird erhalten, wenn man das Purron mit kalter Salpetersäure übergossen stehen lässt. Im Anfange scheinen sie nicht auf einander einzuwirken, aber nach einer Weile erwärmt sich die Flüssigkeit, indem rothe Dämpfe sich zu entwickeln anfangen. Nach dem Erkalten hat sich die neue Säure in Gestalt eines gelben Pulvers abgesetzt. Sie wird mit Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten in kleinen rothgelben Krystallen anschiesst. Sie ist ein wenig und mit rother Farbe in reinem Wasser auflöslich, aber sie ist darin unlöslich, wenn dasselbe eine freie Säure enthält. In kaltem Alkohol

ist sie wenig auflöslich. Die empirische Zusammensetzung der bei + 100° getrockneten Säure wurde = $C^{26}H^{10}N^{6}O^{19}$ gefunden, und sie sättigte nur 1 Atom Ammoniumoxyd. Versucht man dann die Zusammenpaarung der Bestandtheile zu einer rationellen Formel, so zeigt es sich, dass die Säure 3 Mal so viel Stickstoff enthält, als zur Bildung von 1 Atom darin chemisch wirksamer Salpetersäure erforderlich ist. Da es höchst wahrscheinlich ist, dass sowohl die freie Säure als auch ihr Ammoniumoxydsalz 1 Atom Wasser enthalten hat, so wäre die Formel für die Säure = $\overset{\cdot}{\mathrm{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$ + $C^{26}H^{8}N^{4}O^{13}$, was vielleicht wiederum ausgemacht werden kann von $C^{26}H^{8}O^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}{}^{2}$, wonach der Paarling der Säure eine basische Verbindung von dem organischen Oxyd $C^{26}H^{8}O^{3}$ mit 2 Atomen wasserfreier Salpetersäure wäre. Zu einer neutralen Verbindung wären 3 Atome von der Säure erforderlich gewesen. Inzwischen ist dieses nur eine blosse Vermuthung.

Die Purronsalpetersäure bildet mit Basen rothe Salze. Das merkwürdigste davon ist das Ammoniumoxydsalz, welches aus einer Lösung der Säure in kaustischem Ammoniak durch einen geringen Zusatz von kohlensaurem Ammoniumoxyd niederfällt. Das Salz ist blutroth und wenig löslich in kaltem Wasser, aber auflöslicher in warmem. Beim gelinden Erhitzen verliert es Krystallwasser und wird dunkelroth; darauf geht die Hälfte vom Ammoniak weg, wodurch es eine hellrothe Farbe bekommt. Das dabei zurückbleibende Salz ist dann in Wasser schwer löslich, und aus einer Lösung in siedendem Wasser schiesst es beim Erkalten in hellrothen, federähnlichen Krystallen an. Die Auflösung des neutralen Salzes fällt die Lö-

sungen von Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd mit rother, und die von schwefelsaurem Kupferoxyd mit brauner Farbe. Die Salze von Silberoxyd und Kupferoxyd können krystallisirt erhalten werden, und im Allgemeinen lösen sich die meisten von diesen Niederschlägen in vielem Wasser auf. Alle verpuffen, wenn man sie nach dem Trocknen erhitzt.

Zweifach-purronsalpetersaures Ammoniumoxyd in warmer Lösung fällt sowohl aus Chlorbarium als auch aus salpetersaurem Silberoxyd zweifachsaure Salze. Das Barytsalz ist hellroth, und das Silbersalz setzt sich in broncefarbigen Krystallschuppen ab.

Oxypurronsalpetersäure.

b) ***Oxypurronsalpetersäure.*** Diese Säure wird von Erdmann ***Oxyporphyrinsäure*** genannt, aus dem Grunde, weil sie 1 Atom Sauerstoff mehr als die vorhergehende enthält. Sie wird erhalten, wenn man das Purron mit warmer Salpetersäure behandelt, bis die Einwirkung sehr heftig wird, wo man dann das Gefäss vom Feuer nimmt und sich selbst überlässt. Die Gasentwickelung dauert dann noch lange Zeit fort, und zuletzt scheidet sich die neue Säure in gelben mikroscopischen Nadeln ab. Sie wurde aus $C^{26}H^{10}N^{6}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden, und kann als $\dot{\overline{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}} + C^{26}H^{8}O^{4}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}{}^{2}$ betrachtet werden, wobei das hinzugekommene Sauerstoffatom den Sauerstoffgehalt in dem Paarlinge vergrössert hat.

Sie bildet dunkelrothe Salze mit Basen, aber ihre Salze mit Kali und mit Ammoniumoxyd werden nicht niedergeschlagen, wenn man ihre Lösung mit kohlensaurem Alkali vermischt. Das Ammoniumoxydsalz wird beim Verdunsten in Gestalt einer schwarzrothen,

körnig krystallisirten Masse erhalten, welche beim Erhitzen hellroth wird. Die Niederschläge, welche dieses Salz mit den Salzen von Erden und von Metalloxyden gibt, sind denen von der vorhergehenden Säure ähnlich, aber die Farbe derselben zieht sich mehr ins Braune, und sie lösen sich leichter in Wasser auf. Beim Erhitzen verpuffen sie.

Styphninsalpetersäure.

Bei der Behandlung verschiedener Gummiharze mit Salpetersäure haben Böttger und Will[1]) eine neue Säure entdeckt, welche sie *Styphninsäure* nennen, von στυφνος, zusammenziehend, weil sie nicht bitter, sondern rein zusammenziehend schmeckt. Dieselbe Säure wurde ungefähr gleichzeitig auch von Erdmann entdeckt, welcher sie aus der Purrinsäure und dem Purron erhielt, und sie, wie vorhin angeführt wurde, *Oxypikrinsäure* nannte. Wir wollen sie *Styphninsäure* nennen.

Nach den ersteren Chemikern wird sie aus einer grossen Anzahl von Körpern erhalten, hauptsächlich aus Gummiharzen, aus allen den von ihnen geprüften Harzen und flüchtigen Oelen, wovon jedoch Styrax liquidus eine Ausnahme macht, welcher sie in höchst unbedeutender Quantität gibt, so wie Drachenblut und Opopanax, welche sie gar nicht liefern. Ausserdem wird sie gebildet aus den Wasserextracten von Fernambuk, Sandelholz und Gelbholz. Wenn sie sich bildet, so entsteht ausser ihr nicht auch Pikrinsalpetersäure und auch keine andere feste Säure, als Benzoesäure und Oxalsäure.

Als am zweckmässigsten zu ihrer Bereitung geben sie Gummi ammoniacum und Asa foetida an. Die

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 273.

letztere ist am billigsten und liefert ungefähr 3 Proc. reiner Styphninsalpetersäure.

Man übergiesst wallnussgrosse Stücke von der Asa foetida in einer geräumigen Porcellanschale mit 4 bis 6 Theilen reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht, erhitzt das Gemenge bis zu $+70^{0}$ oder $+75^{0}$, und nimmt es, wenn dieser Wärmegrad erreicht ist, sogleich vom Feuer. Es beginnt dann bald eine heftige Einwirkung, das Harz erweicht, zerfällt und löst sich theilweise auf, wobei sich ein brandgelber Schaum auf der Oberfläche ansammelt, welcher unter Entwickelung von Stickoxydgas bald so zunimmt, dass die Masse überzusteigen droht, was durch häufiges und starkes Niederrühren verhindert wird. Das Ungelöste hat sich, wenn das starke Aufblähen nachlässt, in eine citronengelbe Masse verwandelt, welche so zähe wie Vogelleim ist. Sie ist ein intermediäres Product, welches nach dem Erkalten so hart ist, dass es zu Pulver gerieben werden kann, und welches beim Erhitzen schwach verpufft. Es verdient allerdings eine besondere Untersuchung. Man setzt dann die Schale wieder aufs Feuer und kocht, bis sich die zähe Masse aufgelöst hat, indem man die Salpetersäure, welche dabei wegdunstet, von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Zur Auflösung gehen 5 bis 6 Stunden hin, welche Zeit durch einen Zusatz von höchst concentrirter Salpetersäure auf 2 bis 3 Stunden abgekürzt werden kann. Die Masse fängt dann an dick und dunkel rothbraun zu werden. Sie ist hinreichend genug gekocht, wenn eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser ein feines gelbes sandiges Pulver abscheidet und die Flüssigkeit dabei citronengelb ist. Ist der Niederschlag flockig, so wird das Kochen noch längere Zeit fortgesetzt,

bis er sich sandig zeigt. Man dunstet dann die Salpetersäure im Wasserbade so weit wie möglich davon ab, vermischt den Rückstand mit einer grossen Menge siedenden Wassers, rührt wohl um und fügt eine Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen nach einander hinzu, jedoch so, dass kein Ueberschuss davon hinzukommt, weil sich darin eine harzähnliche, durch die Salpetersäure unvollkommen veränderte Masse, die durch das Aufbrausen an die Oberfläche geführt wird, auflösen und die Flüssigkeit dunkel schwarzbraun färben würde. Wenn die Flüssigkeit so genau wie möglich neutral geworden ist, filtrirt man sie durch graues Löschpapier, verdunstet sie etwas und lässt sie krystallisiren, wobei eine braune oder braunrothe Krystallkruste von unreinem styphninsalpetersaurem Kali anschiesst, wovon durch wiederholte Verdunstungen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, bis zuletzt eine dunkelgefärbte Mutterlauge übrig bleibt, welche hauptsächlich Salpeter enthält.

Das erhaltene Salz wird in siedendem Wasser mit Thierkohle behandelt und dann noch ein paarmal umkrystallisirt. Aus einer gesättigten siedenden Lösung dieses Salzes fällt, nachdem man sie bis zur Uebersättigung des Kali's mit Salpetersäure versetzt hat, zuerst pulverförmige Styphninsäure nieder, und darauf setzt sich diese in kleinen farrnkrautähnlichen Krystallen ab. Sie wird dann mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Alkohol auskrystallisirt.

Die Styphninsalpetersäure schiesst aus der Alkohollösung nach 2 bis 3 Stunden in wohl ausgebildeten, 3 bis 4 Linien langen, ziemlich dicken, blassgelben, sechsseitigen Prismen an, die an den Enden

gerade abgestumpft sind. Sie hat einen etwas zusammenziehenden Geschmack, der weder sauer noch bitter ist, knirscht zwischen den Zähnen und ist wasserhaltig. Sie schmilzt beim gelinden Erkitzen, erstarrt dann wieder krystallinisch, stösst beim stärkeren Erhitzen Dämpfe aus, welche entzündet werden können, und brennt beim raschen Erhitzen wie fein geriebenes Schiesspulver mit Heftigkeit ab. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und braucht 88 Theile davon bei + 62°. Die Lösung ist gelb. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Sie löst sich auch ohne Veränderung in siedender Salpetersäure und in siedender Salzsäure auf, in der letzteren jedoch etwas weniger. Von concentrirter Essigsäure wird sie mehr als von Wasser aufgelöst. Ihre Lösungen färben die Haut gelb.

Die wasserhaltige Säure besteht nach den übereinstimmenden Analysen sowohl von Böttger und Will als auch von Erdmann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12	29,420
Wasserstoff	6	1,222
Stickstoff	6	17,140
Sauerstoff	16	52,218

Böttger und Will berechnen diese Zusammensetzung zu $\dot{H} + C^{12}H^{4}N^{6}O^{15}$, gestützt auf mehrere von ihnen angestellte Analysen von Salzen, worin jedoch das eine Wasseratom durch 2 Atome Basis ersetzt war. Aber eines von den neutralen Salzen, nämlich das styphninsalpetersaure Ammoniumoxyd, welches sowohl von ihnen als auch von Erdmann mit einerlei Resultaten analysirt wurde, würde, wofern die Säure nicht mehr als 1 Atom Wasser enthielte, aus 1 Atom Säure bestehen, verbunden mit

1 Atom Ammoniumoxyd und 1 Atom Ammoniak, was wohl nicht als wahrscheinlich angesehen werden kann, weshalb Erdmann die wasserhaltige Säure, meiner Ansicht nach richtig, zu $\dot{H}^2 + C^{12}H^2N^6O^{14}$ annimmt. Dieser Wasserstoffgehalt ist allerdings ungewöhnlich klein, aber die Verhältnisse werden nur auf diese Weise klar. Die wasserfreie Säure, so wie sie sich in Verbindung mit Basen befindet, besteht dann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12	31,751
Wasserstoff	2	0,440
Stickstoff	6	18,498
Sauerstoff	14	49,311

Atomgewicht = 2839,10. Die wasserhaltige Säure ist dann $2\dot{H} + C^{12}H^2N^6O^{14}$, sie hat 3064,06 Atomgewicht und enthält 7,342 Procent basisches Wasser.

Die Säure muss, wenn sie in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis sättigt, 2 Atome Salpetersäure enthalten, gepaart mit einer Verbindung von salpetriger Säure und einem organischem Oxyd $= C^{12}H^2O\dddot{N}$, und die rationelle Formel für die wasserfreie Säure ist dann $2\dddot{\dot{N}} + C^{12}H^2O\dddot{N}$. Sie unterscheidet sich von der Pikrinsalpetersäure dadurch, dass sie 1) ein Atom von dem Paarling enthält, verbunden mit 2 Atomen Salpetersäure in dem Zustande, um durch unorganische Basen gesättigt werden zu können, und 2) dadurch, dass der Paarling 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthält, und dabei nur 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom salpetriger Säure.

Styphninsalpetersaure Salze. Diese Säure ist eine ziemlich starke Säure, so dass sie kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zersetzt, besonders in der Wärme, wo sie in einer concentrirteren Lösung

angewandt werden kann. Sie gibt, wenn man sie im Ueberschuss anwendet, leicht zweifach-styphninsalpetersaure Salze, worin nur das eine Atom Salpetersäure mit Basis gesättigt worden ist. Diese sauren Salze geben, wenn man ihre Lösung mit einem kohlensauren Metalloxyd behandelt, z. B. mit den Oxyden von Kobalt, Nickel, Kupfer, lösliche neutrale Doppelsalze, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie, wenn man ihre Lösung mit Thierkohle digerirt, das Metalloxyd an die Kohle abtreten, so dass in der Lösung das zweifach-styphninsalpetersaure Salz der stärkeren Base übrig bleibt. — Diese Salze sind gelb, die neutralen orangegelb. Die letzteren detoniren heftig, und die ersteren geben beim vorsichtigen Erhitzen zuerst einen Theil der freien Säure ab und darauf explodiren sie. Die neutralen Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser leichter auflöslich als die pikrinsalpetersauren, aber sie scheiden sich fast vollständig aus der Lösung ab, wenn man ein kohlensaures Alkali hinzusetzt, wodurch sie in Gestalt eines gelben oder gelbrothen krystallinischen Pulvers abgeschieden werden. Es kann ein Ueberschuss an Kalihydrat mit den Salzen gekocht werden, ohne dass sich die Säure darin verändert. Die styphninsalpetersauren Salze haben viel Aehnlichkeit mit den pikrinsalpetersauren. Man unterscheidet sie am sichersten, wenn man das neutrale Salz durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei das styphninsalpetersaure Salz doppelt so viel schwefelsaures Kali gibt, als das neutrale pikrinsalpetersaure. Dagegen erhält man wenig verschiedene Resultate, wenn man ein zweifach styphninsalpetersaures Salz mit einem neutralen pikrinsalpetersauren vergleicht. Die Formel der neutralen styphninsalpetersauren Salze ist $2\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} +$

$C^{12}H^2O\overset{\cdot\cdot}{\bar{N}}$, die der zweifach styphninsalpetersauren $= \dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + C^{12}H^2O\overset{\cdot\cdot}{\bar{N}}$. Die neutralen Salze enthalten häufig Krystallwasser, wovon sie bei + 100° ein Atom zurückhalten. Dieser Umstand scheint Böttger's und Will's Ansicht von der empirischen Zusammensetzung der Säure veranlasst zu haben. Aber sie trockneten ihre Salze nur bei + 100°, während das letzte Wasseratom oft einer viel höheren Temperatur widersteht, ohne sich austreiben zu lassan.

Styphninsalpetersaures Kali. a) *Neutrales* wird durch genaue Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali und Verdunsten in der Wärme erhalten, wobei es in orangegelben Warzen anschiesst, die aus Nadeln bestehen, welche von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und es bedarf 58 Theile davon bei + 23°, was jedoch nicht halb so viel ist, wie das pikrinsalpetersaure Kali bedarf. Es enthält 1 Atom Wasser, welches bei + 100° nicht weggeht. — b) *Zweifach*, wird erhalten, wenn man in der warmen Lösung des vorhergehenden Salzes noch 1 Atomgewicht von der Säure auflöst, worauf es beim Erkalten in haarfeinen Nadeln anschiesst, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge zu einem körnigen und sandig anzufühlenden Pulver zusammenfallen. Aus einer weniger stark concentrirten und in einem grösseren Volum angewandten Lösung schiesst es erst nach 24 bis 48 Stunden in grösseren und festeren Krystallen an. Es enthält, ausser 1 Atom basischen Wassers 2 Atome oder 3,08 Procent Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht.

Styphninsalpetersaures Natron. a) *Neutrales* krystallisirt in kleinen, hellgelben Nadeln, häufig

zusammengewachsen zu kugelförmigen Warzen, welche 6 Atome Wasser enthalten, wovon 5 Atome oder 13,3 Procent bei + 100° weggehen. b) Ein *zweifachsaures* Salz konnte nicht hervorgebracht werden.

Styphninsalpetersaures Ammoniumoxyd. a) *Neutrales* ist ziemlich leicht löslich in Wasser und schiesst in etwas grossen, orangefarbigen Nadeln an. Es ist wasserfrei und besteht nach übereinstimmenden Analysen aus $2 \dot{A}m \ddot{N} + C^{12}H^{2}O\ddot{N}$. b) *Zweifach*, schiesst in grossen, zolllangen, plattgedrückten, hellgelben Nadeln an, wenn die Lösung weniger concentrirt ist und die Krystallisation langsam geschieht, aber dagegen in haarfeinen, zusammengefilzten Nadeln, wenn eine starke Lösung rasch abgekühlt wird. Es enthält ausser dem basischen Wasser 2 Atome oder 6,4 Proc. Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht. Die Ammoniumoxydsalze verpuffen schwach beim Erhitzen.

Styphninsalpetersaurer Baryt wird durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der warmen Lösung der Säure erhalten. Er schiesst beim Erkalten in kurzen, feinen, orangegelben Nadeln an, welche 5 Atome Wasser enthalten, wovon nur 2 oder 4,23 Procent bei + 100° weggehen. In kaltem Wasser ist er schwer auflöslich.

Styphninsalpetersaurer Strontian ist leichter löslich als das vorhergehende Salz, und schiesst in grossen, warzenähnlichen Gruppen von concentrischen, langen, hellgelben Nadeln an, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, wovon 3 Atome oder 7,18 Proc. bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaurer Kalk ist leicht löslich und krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche 8 Atome Wasser enthalten, wo-

von 4 Atome oder 10,14 Procent bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaure Talkerde ist so leicht löslich, dass man sie schwierig krystallisirt erhalten kann, in welchem Fall sie hellgelbe Warzen bildet, aber gewöhnlich sintert der Rückstand zu einer hellgelben Masse zusammen. Bei + 100° verliert sie 9,1 Procent Wasser.

Styphninsalpetersaures Manganoxydul, zweifach, ist leicht löslich und schiesst im Exsiccator in grossen, hellgelben, rhombischen, dicken Tafeln an, welche oft zolllang und ¼ Zoll breit sind. Beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann und gibt bei + 100° zehn Atome oder 23,68 Procent Wasser ab, aber es hält ausser dem basischen Wasser noch 2 Atome zurück. Beim stärkeren Erhitzen brennt es ohne Knall ab, wie Pulver von Schiesspulver.

Styphninsalpetersaures Eisenoxydul ist so leicht löslich, dass es schwierig anschiesst, schwarzgrüne, undeutliche Krystalle bildend. Aus dem Ammoniumsalz wird durch Vermischen mit einer warmen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali ein Salz in gelben Nadeln erhalten, welches aber ein Doppelsalz sein kann.

Styphninsalpetersaures Kobaltoxyd krystallisirt in hellbraunen, warzenförmig gruppirten, bis zu ein Paar Linien langen Nadeln, welche 8 Atome Krystallwasser enthalten, wovon die Hälfte = 9,62 Procent bei + 100° weggeht.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz = $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \dot{Co}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + C^{12}H^{2}O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$, welches in braunen, warzenförmigen Krystallschuppen anschiesst, und welches 1 Atom Wasser bei + 100° verliert.

Styphninsalpetersaures Nickeloxyd-Kali, schiesst

in braunen Krystallkrusten an, welche 4 Atome Krystallwasser enthalten, wovon bei + 100° nichts weggeht.

Styphninsalpetersaures Zinkoxyd ist so leicht löslich, dass es nur in einem Exciscator aus einer sehr concentrirten Lösung anschiesst, wo es dann warzenförmig gruppirte Nadeln bildet. Es enthält 9 Atome Krystallwasser; wovon nur 3 Atome oder 3,6 Procent bei + 100° weggehen. In der Luft wird es feucht.

Styphninsalpetersaures Bleioxyd fällt basisch nieder, wenn man die Säure mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es ist hellgelb und flockig, enthält 4 Atome Bleioxyd und 3 Atome Wasser, welches nicht bei + 100° weggeht. Es detonirt heftig, selbst durch starken Druck, so dass es beim Zusammenreiben mit Kupferoxyd für die Analyse explodirte.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd löst sich mit dunkelbrauner auf, aber es setzt sich beim freiwilligen Verdunsten in hellgrünen Nadeln ab, welche 9 Atome Wasser enthalten, wovon 6 Atome oder 13,90 Procent bei + 100° weggehen. Es detonirt äusserst heftig.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd-Kali wird erhalten, wenn man zweifach styphninsalpetersaures Kali mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es krystallisirt in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, wovon 3 Atome oder 7,51 Procent bei + 100° weggehen. Es explodirt beim Erhitzen mit grosser Gewalt.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd wird auf ähnliche Weise erhalten, und schiesst

in kurzen, dicken, braunen Krystallen an, welche beim Erhitzen wie lockeres Schiesspulver abbrennen. Enthalten 7 Atome Krystallwasser, wovon 6 Atome oder 14,8 Procent bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaures Silberoxyd wird am besten erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd in einer gesättigten Lösung der Säure bei + 60° auflöst. Das Salz ist schwer löslich und schiesst bald nachher in sehr grossen hellgelben Krystallen an, welche eigentlich aus plattgedrückten Nadeln zusammengewachsen sind. Bei einer sehr langsamen Krystallisation erhält man blättrige Krystalle, welche Palmzweigen ähnlich aussehen. Die Auflösung des Salzes verträgt nicht Kochen, indem dabei Silber reducirt wird. Das bei + 100° getrocknete Salz hält 2 Atome Krystallwasser zurück.

Verwandlungen der Styphninsalpetersäure.

1) Durch *reducirende Körper.* Eine concentrirte warme Lösung der Styphninsalpetersäure löst Eisen und Zink mit Leichtigkeit auf, aber die Salze, welche auf diese Weise gebildet werden, enthalten die Säure nicht unverändert. Es entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, dessen Quantität aber bei Weitem nicht dem aufgelösten Metall entspricht. Die Lösung ist dunkelgrün oder grünbraun, aber sie ist nicht weiter untersucht worden.

Die Säure löst Schwefeleisen mit sehr schwacher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Die Styphninsalpetersäure allein verändert sich nicht durch Schwefelwasserstoff; wird aber die Säure in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und dann Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung hineingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel rothbraun und lässt beim Verdunsten eine schwarze

Masse zurück. Wasser lässt Schwefel und einen schwarzen pulverförmigen Körper zurück, und löst das Ammoniumoxydsalz von einer neuen Säure auf, welche sich der Styphninsalpetersäure analog verhält.

Die Producte von diesen reducirenden Einwirkungen verdienen genauer untersucht zu werden.

2. Durch *Säuren*. *Königswasser* zerstört sie im Sieden vollkommen und die Flüssigkeit enthält dann Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerstört sie ebenfalls in einer höheren Temperatur. Wird ein Gemisch von Schwefelsäure, Styphninsalpetersäure und Alkohol erhitzt und dann destillirt, so geht ein ölähnliches Liquidum über, welches wie oxalsaures Aethyloxyd aussieht, aber nicht genauer untersucht wurde.

Vegetabilische Salzbasen. Alles was in den letzten 10 Jahren über die vegetabilischen Salzbasen bekannt geworden ist, bestätigt die in den vorhergehenden Jahresberichten ausgesprochene Ansicht über ihre Zusammensetzung, nämlich dass sie Ammoniak enthalten, gepaart mit einem nach Art der organischen Natur zusammengesetzten Körper von mannichfach verschiedener Art. Das Ammoniak ist dann in diesen gepaarten Verbindungen das chemisch wirksame Alkalische, modificirt durch den Paarling in dem Grade seiner elektropositiven Eigenschaften, und es kann, gleichwie das Ammoniak allein, in Ammonium, Ammoniumoxyd und selbst, wovon wir im vorigen Jahresberichte, S. 557, ein Beispiel kennen gelernt haben, in Amid verwandelt werden. Verwandlungen, welche auf die einfachste und klarste Weise die Erfahrungen erklären, welche wir über diese Basen und ihre Salze gemacht haben, und für welche nach den metaleptischen An-

sichten, die sich nun bei einer so grossen Anzahl von Chemikern geltend gemacht haben, auf keine wahrscheinliche Weise Rechenschaft gegeben werden kann.

Die Körper, womit das Ammoniak in diesen Basen gepaart ist, sind von mannichfach verschiedener chemischer Art: Radicale oder nicht oxydirte Stoffe, Oxyde, Chlorüre, Bromüre, Sulfurete und salzartige Verbindungen. — In dem 5. Theile der jetzt herauskommenden deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie habe ich die Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der vegetabilischen Salzbasen ausführlich dargestellt, worauf ich hier hinweise.

Um nach diesen Ansichten abgehandelt werden zu können, müssen diese Salzbasen auch entsprechende Benennungen haben, und diejenigen, deren ich mich im Folgenden bedienen werde, gehen von folgenden Gründen aus. Jedes Pflanzenalkali hat einen eigenthümlichen empirischen Namen, welcher so betrachtet wird als habe er seinen Ursprung von dem Paarling, und welcher mit grosser Bequemlichkeit angewandt wird, wenn man das Pflanzenalkali in der gewöhnlichen Sprache bezeichnen will. Soll aber ausgedrückt werden, in welchem Zustande sich der basische Bestandtheil befindet, so muss die Benennung so eingerichtet werden, dass dies möglich wird. Ohne das Gedächtniss mit neuen Namen zu überhäufen, wird dieser Zweck am besten dadurch erreicht, dass man dem empirischen Namen die Worte Ammoniak, Ammonium, Ammoniumoxyd, Amid, oder den verschiedenen Zustand hinzufügt, worin es in der Verbindung enthalten ist, z. B. Morphinammoniak, Morphinammonium, Morphinammoniumoxyd, Morphinamid. — Wir haben das Morphin in dem Zustande von Mor-

phinammoniak, wenn es wasserfrei ist, als Morphinammoniumoxyd, wenn es sich mit 1 Atom Wasser verbunden hat, und als Morphinammoniumoxydhydrat, wenn es sich mit 2 oder mehreren Atomen Wasser verbunden hat, in welchem Falle es stark alkalisch reagirt. Salzsaures Morphin enthält, wie wir wissen, keine Salzsäure, sondern es ist Morphinchlorammonium, und schwefelsaures Morphin ist schwefelsaures Morphinammoniumoxyd. Die Symbole, womit die Zusammensetzung der Verbindungen von den Pflanzenalkalien oft so kurz ausgedrückt werden, müssen der rationellen Ansicht von der Benennung völlig entsprechend eingerichtet werden, und werden leicht erhalten, wenn der erste Buchstabe des empirischen Namens mit noch einem oder nach Erforderniss mehreren, cursiv und klein geschriebenen Buchstaben begleitet den Paarling ausdrückt, indem man dann noch Ak, Am, $\dot{A}m$ und Ad hinzufügt, um hiermit den chemischen Zustand des basischen Bestandtheils auszudrücken. Folgende Beispiele mögen dies verdeutlichen:

mph Ak . . .	Morphinammoniak
mph Am . . .	Morphinammonium
mph $\dot{A}m$ . . .	Morphinammoniumoxyd
mph Am €l . .	Morphinchlorammonium
mph $\dot{A}m\ddot{S}$ . .	Schwefelsaures Ammoniumoxyd
mph Am €l + Pt €l^2	Morphinammonium-Platinchlorid
Hg €l + *mph* Ak	Quecksilb.chlorid-Morphinammoniak
an Ad $\ddot{C}$ . . .	Oxanilinamid (Jahrb. 1847. S. 557).

Strychnin. Reaction darauf. Mack[1]) hat gezeigt, dass die Reaction auf Strychnin mit einer wenig Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure

1) Buchn. Rep. Z. R. XLII, 64.

und Bleisuperoxyd, welche E. **Marchand** angegeben hat (Jahresb. 1845, S. 400), eben so gut mit Braunstein erhalten werden kann, und dass Pulver von Nux vomica, wenn man es auf diese Weise behandelt, beim Zusatz von fein geriebenem Braunstein die dunkelblaue Farbe annimmt, welche allmälig durch Violett und Rosenroth in Gelb übergeht.

Mack macht die Probe auf die Weise, dass er das Pulver mit verdünnter Salpetersäure und mit wenigem fein geriebenem Braunstein vermischt und dann einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt. Um diese Farbenreaction hervorzubringen, ist nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Gran Strychnin erforderlich. In Betreff der nicht erforderlichen Gegenwart von Salpetersäure bei dieser Probe s. Jahresb. 1847, S. 545.

Otto [1]) wendet zu demselben Endzweck Schwefelsäure und einige Tropfen einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali an, wodurch die Farbe prächtig violett wird.

Anderson [2]) hat die Verbindungen der Phosphorsäure mit Strychnin untersucht. Phosphorsaures Strychnin.

a) *zweifach-phosphorsaures Strychninammoniumoxyd, str* $\dot{A}m^2\ddot{\bar{P}} + \dot{H}^2\ddot{\bar{P}} + 6\dot{H}$, wird sehr leicht erhalten, wenn man Strychnin in Phosphorsäure auflöst. Es schiesst nach dem Verdunsten mit 6 Atomen Krystallwasser an, die sich bei + 126° austreiben lassen. Sie betragen 7,95 Procent. Das basische Wasser in der Phosphorsäure bleibt zurück.

b) *Neutrales, str* $\dot{A}m^2\ddot{\bar{P}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes lange Zeit mit überschüssigem Strychnin digerirt. Die Säure

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 511.
2) Privatim mitgetheilt.

löst von der Base nicht mehr auf, als bis die Lösung aufgehört hat, sauer zu reagiren, was erst nach langer Digestion stattfindet. Beim Verdunsten der Flüssigkeit schiesst zuerst das neutrale Salz an, welches schwerer löslich ist, worauf die Mutterlauge, welche dann sauer reagirt, nach weiterem Verdunsten das zweifach-phosphorsaure Salz gibt. Ausser dem 1 Atom Krystallwasser, welches in der Hitze nicht ausgetrieben werden kann, enthält das neutrale Salz noch mehrere Atome, welche leicht daraus zu entfernen sind, deren Anzahl aber nicht bestimmt worden ist.

Brucin mit Salpetersäure. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 722, Gerhardt's Angabe an, dass Brucin durch Salpetersäure mit Entwickelung von salpetrigsaurem Aethyloxyd zersetzt werde, und Liebig's Erklärung, dass diese Angabe unrichtig sei. Der erstere [1]) hat nun angeführt, dass das abweichende Resultat darin seinen Grund habe, dass Liebig äussere Wärme dabei angewandt hätte. Um die Richtigkeit seiner Angabe zu beweisen, hat Gerhardt nachher 3 Grammen geschmolzenes Brucin und Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht angewandt, welche letztere in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt wurde, ohne Anwendung von äusserer Wärme, weil die Masse sich doch von selbst auf + 40° bis + 50° erhitzt. Anstatt einer Vorlage wandte er ein U förmiges Rohr an, welches in ein Gemenge von Eis und Kochsalz eingesenkt worden war. Es entstand eine Gasentwickelung, welche keine Spur von Stickoxyd entführte. Das Gas roch nach Reinetten-Aepfel, liess sich entzünden und verbrannte mit grünlicher Flamme.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 318.

Aber in dem U förmigen Rohre condensirte sich während einer ½ Stunde lang fortdauernden Gasentwickelung kein Liquidum; denn das salpetrigsaure Aethyloxyd verdunste, wie er meint, völlig mit dem übrigen Gase. Die Gründlichkeit in dem Beweise für die Bildung dieser Aetherart in diesem Falle, characterisirt den, welcher sie anwendet.

Laurent[1]) hat jedoch seinem Gefährten in dem Streit mit Liebig zu Hülfe zu kommen gesucht, und gibt an, dass er 15 Grammen Brucin mit Salpetersäure angewandt, das zugleich entwickelte Kohlensäuregas in Kalk aufgefangen und ein Liquidum condensirt habe, dessen Siedepunkt nicht + 10° überstiegen, und welches bei der Analyse 29 Proc. Kohlenstoff und 6 Proc. Wasserstoff gegeben hätte, woraus er den Schluss zieht, dass dieses Liquidum, da salpetrigsaures Aethyloxyd 32 Proc. Kohlenstoff und 6,6 Proc. Wasserstoff enthält, wohl als salpetrigsaures Aethyloxyd angesehen werden könne. Aber die Abweichung von 3 Procent Kohlenstoff und 0,6 Procent Wasserstoff scheint doch, was auch dieses Liquidum gewesen sein mag, selbst diesen Versuch nicht zu einem Zeugniss in dem bestrittenen Satz zu erheben, welcher gerade wegen der Ungewöhnlichkeit in der Hervorbringung der Aetherart in einem solchen Falle den strengsten Beweis für die Identität des Products mit salpetrigsaurem Aethyloxyd erfordert.

Bei diesen Versuchen fand Laurent, dass sich das Brucin in einen pomeranzenrothen Körper verwandelt, und es glückte ihm, diesen krystallisirt zu erhalten. Diesen neuen Körper hat er *Kakothelin*[2]) **Kakothelin.**

---

1) Comptes rend. XXII, 633.

2) Kommt wohl dieser Name von κακος, böse, übel, und

genannt. Er gibt an, dass er nach seiner Analyse aus $C^{21}H^{22}N^{4}O^{10}$ bestehe, und dass, wenn man nach Regnault das Brucin aus $C^{46}H^{52}N^{4}O^{8}$ zusammengesetzt annehme, aus 1 Atom Brucin, 3 Atomen Salpetersäure und 1 Atom Wasser 2 Atome Kakothelin und 1 Atom salpetrigsaures Aethyloxyd entstehen würden, dass also Gerhardt Recht haben müsse [1]. Aber vor allem anderen ist es nicht richtig entschieden, dass das Brucin 46 Atome Kohlenstoff, 52 Atome Wasserstoff und 8 Atome Sauerstoff enthält, indem andere Versuche 44 C, 50 H und 7 O auszuweisen scheinen. Aber abgesehen von dieser Unsicherheit, so dürfte sich bei dieser Verwandlung kein Gas entwickeln, und dennoch findet nach Gerhardt's Versuch die Bildung einer solchen Menge von Gas statt, dass der Aether darin völlig abdunstet, und Laurent gibt an, dass, wenn dieses Gas von Kalk eingesogen wird, in welchem Falle es wohl Kohlensäuregas sein muss, sich der Aether condensirt. Aber für dieses Gas nimmt Laurent's Berechnung durchaus nichts auf. Alle diese Untersuchungen sind auf Schrauben gestellt, um einen Satz zu beweisen, der, wenn er

---

θελω, ich will? Zwischen Liebig und Laurent ist wegen verschiedener Meinungen ein Streit entstanden, bei dem diese so abgeleitete Benennung als Epigraph dienen könnte.

1) 2 Atome Kakothelin $= 42C + 44H + 8N + 20O$
1 Atom salpetrigsaures Aethyloxyd $= 4C + 10H + 2N + 4O$
$= 46C + 54H + 10N + 24O$

1 Atom Brucin $= 46C + 52H + 4N + 8O$
3 Atome Salpetersäure $= 6N + 15O$
1 Atom Wasser $= 2H \quad 1O$
$= 46C + 54H + 10N + 24O.$

unpartheiisch geprüft wird, vielleicht dennoch unrichtig befunden werden kann.

Das Kakothelin verwandelt sich beim Behandeln mit Ammoniak in verschiedene Producte, von denen eins eine Salzbasis von merkwürdigen Eigenschaften ist. Sie enthält Stickstoff in oxydirter Form, und sie verhält sich in erhöhter Temperatur ähnlich denen, welche eine von den Oxydationstufen des Stickstoffs enthalten (sie verpufft?). Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rosenrother Farbe auf, welche in der Wärme in eine violette übergeht. Mit Platinchlorid bildet sie ein orangegelbes Doppelsalz. Sie ist nicht analysirt worden, weil die erhaltene Quantität zu gering war.

Phosphorsaures Brucin.

Anderson[1], hat gefunden, dass Brucin nicht, wie das Strychnin, ein saures Salz mit Phosphorsäure bildet. Er fand, dass sich das neutrale Salz mit Leichtigkeit bildet, und dass es in kurzen Prismen anschiesst. Es löst sich leicht in einer Lösung von zweifach-phosphorsaurem Natron auf, aber nicht in einer Lösung von dem neutralen. Aus dieser Lösung schiesst beim Verdunsten ein Doppelsalz in grossen Krystallen an, welche einem Prisma mit quadratischer Basis anzugehören scheinen. Das Salz besteht nach seiner Analyse aus $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + \mathit{br}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Aber ausser diesem Wasser, welches es bei + 100° nicht verliert, enthält es noch eine so grosse Menge von leicht daraus zu entfernendem Wasser, dass dieses das Mehrfache vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Phosphorsaures Chinin.

Anderson hat ferner gefunden, dass die Phosphorsäure mit Chinin mit grosser Leichtigkeit ein basisches Salz = $\mathrm{qu}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 5\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ gibt, wenn man die

---

1) Privatim mitgetheilt.

Säure sich mit Chinin sättigen lässt. Die Lösung gibt nach gelindem Verdunsten feine seideglänzende Nadeln, welche von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehen. Wird sie zu weit verdunstet, so erstarrt sie zu einem Gewebe von solchen seideähnlichen Nadeln. Der Wassergehalt beträgt 7,57 Proc. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist aus dem Grunde wichtig, weil sie in Betreff des fraglichen Atomgewichts von Chinin einen entscheidenden Beweis ausmacht, dass das Chinin nicht, wie man anzunehmen geneigt war, ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, welches man aus anderen basischen, als neutral betrachteten Salzen ableitete.

Bromcinchonin. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 571, dass es Laurent geglückt sei, in dem Paarling des Cinchonins 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Chlor auszuwechseln, dass aber bei den Versuchen, denselben Austausch mit Brom hervorzubringen, dieser nur halb so gross geworden sei. Eine kurze Notiz von Laurent [1]) hat nachher gezeigt, dass es ihm geglückt ist, den Austausch bei beiden zu nur 1 Aequivalent hervorzubringen, und dass man, wenn das Salz, welches aus Bromcinchonin mit Salzsäure entsteht, mit dem verglichen wird, welches Chlorcinchonin mit Bromwasserstoffsäure bildet, zwei ganz gleiche, isomorphe und isomerische Salze hat, die jedoch in so fern verschieden sind, dass das erstere mit Kali Chlorkalium und Bromcinchonin und das letztere damit Bromkalium und Chlorcinchonin gibt. Dieses Beispiel von Metamerie ist sehr interessant. Der Ausbruch von theoretischen Betrachtungen, wozu es Laurent veranlasst hat, scheint zu

1) L'Institut, Nr. 669, 358.

zeigen, dass er sich dabei nicht erinnerte, dass dies etwas sei, was a priori vorausgesehen werden konnte, indem wir viele ähnliche Beispiele haben, von denen ich nur das wohlbekannte von essigsaurem Methyloxyd und ameisensaurem Aethyloxyd zu erwähnen brauche. Ich sehe inzwischen ein, dass dieses Verhältniss denen sehr merkwürdig erscheinen muss, welche sich in ihren metaleptischen Phantasien daran gewöhnt haben, die Grundstoffe willkührlich zu placiren, wie es am besten nach der Phantasie passt, und ein oder ein Paar Atome von einem Grundstoffe willkührlich und mit derselben Rolle durch mehrere Atome von zwei anderen Grundstoffen ersetzen zu lassen, u. s. w. Entdeckungen dieser Art dürften ihnen jedoch die Augen öffnen.

Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 402, an, dass Winkler bei einer Untersuchung des Chinoidins das Resultat erhalten hatte, dass dieses dieselbe Sättigungscapacität, wie Chinin, besitzt und dass es eine amorphe isomerische Modification vom Chinin ist, welche auch amorphe Salze bildet. Diese Angaben hat Liebig [1]) sowohl durch die Analyse des Chinoidins als auch durch die des Platindoppelsalzes davon bestätigt. Er theilt dabei eine historische Uebersicht der Meinungen und der Versuche mit, welche die Natur des Chinoidins betreffen, aber mit Uebergehung gerade der von Winkler, woraus folgt, dass die Entdeckung Liebig angehört. Dies ist eine leichte Art Entdeckungen zu *machen*, welche die Giessensche Schule bei mehr als einer Gelegenheit anzuwenden nicht verschmäht hat. Die Freude bei dieser Chinoidin.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 348.

dieser Art von Entdeckungsehre ist freilich kurz, aber sie kann so leicht erneuert werden.

Paricin. Winkler[1]) hat in einer Art Chinarinde von Para (China de Para) ein Pflanzenalkali gefunden, welches sich zum Aricin ganz so verhält, wie Chinoidin zum Chinin. Er hat es *Paricin* genannt, und es scheint in der Rinde mit einem elektronegativen Harze vorzukommen. Man unterwirft die Rinde derselben Behandlung, welche man zum Ausziehen der gewöhnlichen Chinabasen anwendet, wobei das Paricin mit dieser harzartigen Säure verbunden ausgefällt erhalten und von dieser dann leicht dadurch befreit wird, dass man es mit starkem Ammoniak übergiesst und damit einige Tage lang stehen lässt, bis das braune Harz ausgezogen ist, wobei das Paricin zurückbleibt. Es wird darauf in einer Säure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Ammoniak versetzt, welches das Paricin in Gestalt einer weissen amorphen Masse ausfällt. Nach dem Trocknen wird es beim Reiben stark elektrisch. Es ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung harzartig und blassgelb zurück. Die Lösung schmeckt höchst bitter. Es löst sich auch leicht in Aether auf und setzt sich aus diesem wieder amorph ab. Die Salze desselben schmecken bitter und werden in fester Form immer amorph und harzähnlich. Kein einziges davon zeigte Merkmale von Krystallisation. Es bleibt noch übrig, eine Analyse damit auszuführen, um zu entscheiden, ob es ein eigenthümliches Pflanzenalkali, oder nur eine amorphe Modification vom Aricin ist.

Caffein. Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 415, an

1) Buchn. Repert. Z. R. XLII, 25 und 231.

dass Stenhouse durch die Analyse des Doppelsalzes mit Platinchlorid das Atomgewicht des Caffeins (Theins) bestimmt hat, und dass es vollkommen mit den procentischen Resultaten der Analyse dieses Pflanzenalkali's von Mulder, Liebig, Wöhler und von Stenhouse selbst übereinstimmte. Jetzt hat Payen [1]) erklärt, dass das Caffein nach seiner Analyse 50,855 Procent Kohlenstoff und nur 14,06 Procent Sauerstoff enthalte, und dass daraus die Formel $C^{16}H^{20}N^{8}O^{5}$ folge, welche also 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die der angeführten Chemiker. Man muss seiner analytischen Fähigkeit sehr sicher sein, wenn man mit einem Resultat hervortritt, welches so sehr (nämlich mehr als um 1 Procent Kohlenstoff und um 2 Procent Sauerstoff) von so vielen übereinstimmenden Resultaten abweicht, welche wohl bis auf Weiteres als die richtige Zusammensetzung darstellend angenommen werden dürften.

Fritzsche [2]) hat seine Untersuchungen über das Harmalin (Jahresb. 1846, S. 530) fortgesetzt und hat vor allem diese Basis genauer studirt. Er hat ausserdem in dem Samen von Peganum Harmala zwei Pflanzenalkalien gefunden, von denen das eine Harmalin ist und die andere dieselbe, welche er 1844 als Verwandlungsproduct aus Harmalin bekam, und welche er *Leukoharmin* nannte, welchen Namen er aber jetzt bei der Entdeckung desselben in dem Samen der Pflanze in Harmin verändert hat. **Harmalin.**

Die Samen der Steppenraute enthalten diese Basen hauptsächlich in der Schale und in der darunter

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 437.

2) Privatim mitgetheilt aus den Abhandl. der Peterb. Acad. d. Wissensch.

liegenden Membran. Der eigentliche Kern enthält sehr wenig oder nichts davon. Man reibt den Samen zu Pulver und zieht dieses mit Wasser aus, welches mit Schwefelsäure oder Essigsäure sauer gemacht worden ist, mit welchen Säuren die Basen sehr leicht lösliche Salze bilden. Aus dieser Lösung können die Basen allerdings durch Kali ausgefällt werden, aber man erhält sie dabei gemengt mit anderen Stoffen, welche die Säuren mit aufgelöst hatten. Fritzsche wendet daher ein anderes, von ihm gefundenes Verfahren an, welches sich auf die Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit dieser Salze in einer Flüssigkeit gründet, welche Kochsalz oder salpetersaures Natron enthält. Die freie Säure in der erhaltenen Lösung wird so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron gesättigt, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und darauf wird Kochsalz in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt. Wenn sich dann eine gewisse Menge von dem Kochsalze darin aufgelöst hat, so scheiden sich die Salze der Pflanzenalkalien ab. Wendet man salpetersaures Natron an, so sind die gefällten Salze salpetersaure. Aber salpetersaures Natron eignet sich nicht so gut dazu, wenn die Basen mit Schwefelsäure ausgezogen worden waren, weil die Lösung dann immer einen geringen Ueberschuss an Säure enthalten muss, welche Salpetersäure frei macht, die dann leicht zersetzend auf das Harmalin einwirkt. Aus der von den Salzen abfiltrirten Flüssigkeit fällt Kalihydrat phosphorsaure Erdsalze u. s. w., welche kaum eine Spur von den Pflanzenalkalien enthalten.

Die ausgefällten Salze sind durch einen Farbstoff verunreinigt und bilden daher ein braunes Krystallmehl. Man befreit dieses von der Mutterlauge durch Waschen mit einer so starken Kochsalzlösung, dass diese

nichts davon auflöst, löst es dann in kaltem Wasser auf, welches ein wenig von dem braunen Farbstoff zurücklässt. Die Lösung ist dunkelgelb und wird zur Entfernung eines Restes von dem Farbstoffe mit Thierkohle behandelt, wodurch sie jedoch nicht völlig farblos wird, weil das reine Harmalinchlorammonium selbst eine gelbe Auflösung gibt. Sind die Basen mit Essigsäure in dem Wasser ausgezogen worden, so darf die Lösung beim Behandeln mit Kohle nicht erhitzt werden, weil das essigsaure Harmin durch Wärme zersetzt und Harmin abgeschieden wird.

Aus dieser Lösung scheidet man die Basen durch Ammoniak ab. Die Lösung wird auf + 50° bis + 60° erhitzt und das Ammoniak tropfenweise unter starkem Umrühren hinzugesetzt, bis gerade ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Dann wird das Umrühren fortgesetzt, ohne noch mehr Ammoniak hinzuzufügen, wobei sich der Niederschlag sehr rasch vermehrt und das Harmin niederfällt. Hat man im Geringsten zu viel Ammoniak zugesetzt, so bekommt man das Harmalin mitgefällt, was man leicht durch Betrachtung unter einem zusammengesetzten, sehr vergrössernden Mikroscop erkennt. Das Harmin bildet nur nadelförmige Krystalle, die bei einer hinreichenden Vergrösserung leicht von dem eingemengten blättrigen Harmalin unterschieden werden. War die Lösung nicht völlig von dem Farbstoff befreit worden, so ist es etwas schwieriger, sie richtig zu unterscheiden. Erkennt man dann eingemengte Harmalin-Krystalle, so muss der Niederschlag in einigen Tropfen Säure wieder aufgelöst und die Fällung vorsichtiger ausgeführt werden. Gewöhnlich glückt es auf diese Weise, sie genau zu trennen, so dass das Harmalin dann allein durch überschüssiges Ammoniak

ausgefällt werden kann. — Steht kein stark vergrösserndes Microscop zu Gebote, so können sie auf die Weise getrennt werden, dass man die gemengten Basen in Essigsäure oder in Salzsäure auflöst, ein wenig Alkohol zusetzt und dann Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, worauf sich das Harmin in sehr kurzer Zeit in langen, prismatischen Krystallen absetzt, während das Harmalin erst nachher allmälig in der ihm eigenthümlichen Form daraus niederfällt. Die Samen der Steppenraute enthalten ungefähr 3,5 Procent von diesen Basen, wovon das Harmin 1,3 und das Harmalin 2,2 Proc. ausmacht.

Bei der Ausfällung des Harmalins mit kaustischem Ammoniak wird es in Gestalt eines braunen krystallinischen Pulvers erhalten. Dieses wird gewaschen und mit Wasser angerührt, dann Essigsäure in kleinen Portionen nach einander hinzufügt, bis sich der grösste Theil von dem Harmalin aufgelöst hat, wobei durch Sättigung der Säure mit Harmalin der Farbstoff einem guten Theil nach mit dem überschüssigen Harmalin ungelöst zurückbleibt. Die abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch salpetersaures Natron ausgefällt. Dabei scheidet sich salpetersaures Harmalin ab, welches mit einer nicht starken Lösung von salpetersaurem Natron gewaschen und dann in reinem Wasser aufgelöst wird, worauf man die Lösung in der Wärme mit Thierkohle behandelt, bis sie eine rein schwefelgelbe Farbe angenommen hat, und dann noch warm mit im Ueberschuss hinzugesetztem Kalihydrat fällt. War die Operation richtig ausgeführt worden, so fällt das Harmalin farblos nieder, aber nach dem Abfiltriren fängt es beim Waschen mit lufthaltigem Wasser bald an, einen Stich ins Braune zu bekommen. Wird es durch Kali nicht

farblos abgeschieden, so muss die Operation auf dieselbe Weise noch einmal wiederholt werden. — Wendet man dagegen Ammoniak, anstatt Kali, zur Ausfällung des Harmalins an, so scheidet es sich wohl farblos ab, aber es wird, ohne dass man es aus der Flüssigkeit nimmt, dann sehr bald braungelb, und die Flüssigkeit selbst bekommt einen Stich ins Braune, während sie nach der Fällung mit Kali vollkommen farblos ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Harmalin auf ein Filtrum genommen, und nachher mit einer Säure davon abgelöst, so bleibt die Innenseite des Filtrums braun gefärbt. Fällt man eine verdünnte Lösung von einem Harmalinsalz mit kaustischem Ammoniak, indem man dieses langsam zusetzt und dabei fleissig umrührt, damit die Fällung nicht auf ein Mal geschieht, so scheidet es sich in bräunlichen Blättern oder Schuppen ab, die perlmutterglänzend sind und zuweilen linienlang erhalten werden können.

Um das Harmalin in farblosen Krystallen zu erhalten, ist ein grosser Umweg erforderlich. Das farblose Harmalin wird mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefässe erkalteten Wasser gewaschen, darauf wird das Wasser mit ebenfalls ausgekochtem, kaltem wasserfreien Alkohol weggenommen, und die Masse sogleich in einen Kolben gebracht, welcher eine getroffene Quantität von demselben Alkohol enthält, der Kolben völlig luftdicht verschlossen mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr geht, welches ausserhalb des Korks so gebogen ist, dass es einen absteigenden Schenkel hat, der ein wenig länger ist, als die Quecksilberhöhe in einem Barometer, und welcher unten mit Quecksilber abgesperrt wird. Der Kolben wird im Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, dessen Sieden man dann so lange un-

terhält, bis aus der Oeffnung des Rohrs im Quecksilber keine Luft mehr weggeht, selbst wenn sich das Harmalin auch schon aufgelöst hat. Dann wird die Temperatur des Wasserbades erniedrigt und der Kolben in derselben Stellung erkalten gelassen, wobei das Quecksilber in dem Rohre hinaufsteigt, bis dieses dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Bei dem langsamen Erkalten schiesst das Harmalin, geschützt gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, in farblosen Krystallen an.

Die angeschossenen Krystalle von reinem Harmalin bilden Rhombenoctaëder, an denen die stumpfen Spitzen durch Flächen ersetzt sind, häufig von einer solchen Breite, dass der Krystall wie ein Blatt aussieht. Die spitzen Ecken des Grundrhombus sind ebenfalls durch Flächen ersetzt, aber die stumpfen durch eine Kante, entstanden durch die Abstumpfung der von den Pyramidenspitzen hier zusammenkommenden stumpfen Kanten mit einer schmalen Fläche, so dass sich an dem Octaeder keine Ecke ausgebildet findet.

Die Achsen des Rhombenoctaeders sind, nach Nordenskjöld's Messung, unter sich = 1 : 1,804 : 1,405.

Das einmal abgesetzte Harmalin löst sich wenig in Wasser wieder auf, aber bei der Ausfällung desselben aus seinen Salzen bleibt eine bemerkenswerthe Portion aufgelöst. Versetzt man eine kalte Lösung von einem Harmalinsalz bis zur Ausfällung mit Ammoniak oder mit Kalihydrat, und betrachtet den Niederschlag sogleich unter einem stark vergrösserndem Mikroscop, so zeigt es sich aus kleinen ölartigen Tropfen bestehend, welche sich, wenn das Salz rein war, sehr bald in Krystalle verwandeln. War das Salz aber braun gefärbt, so geschieht dieses viel langsa-

mer, und beim Umrühren sammeln sich die Tropfen zu Klumpen an, welche sich an den Rührstab in Gestalt eines harzigen, mehr oder weniger weichen Körpers hängen, welcher langsam krystallinisch erstarrt. Daher muss die Ausfällung des Harmalins immer in der Wärme geschehen, worin die Tropfenform so gut wie augenblicklich in die krystallinische übergeht. Das Harmalin löst sich unbedeutend in kaltem Alkohol auf, so dass man sich desselben zum Abwaschen des Harmalins bedienen kann. Aber in siedendem Alkohol löst es sich reichlich auf, und es schiesst daraus beim Erkalten in grösseren Krystallen an, welche jedoch, wenn dabei nicht die Luft abgehalten wird, wie oben angeführt wurde braun werden. Wird das in feinen Schuppen ausgefällte Harmalin mit weniger Alkohol gekocht, als worin sich dieses auflösen kann, so verwandeln sich die aufgelösten feinen Schuppen in körnige Krystalle. Von Aether wird es wenig aufgelöst und selbst dadurch aus einer gesättigten Lösung in Alkohol krystallinisch niedergeschlagen. Frisch rectificirtes Terpenthinöl oder Citronenöl lösen das Harmalin beim Kochen in geringer Menge auf, und es wird auch in diesen allmälig braun. Waren diese Oele harzhaltig, so färben sie sich sogleich durch das Harmalin, das Therpenthinöl roth und das Citronenöl braun. Rectificirtes Petroleum löst im Sieden ein wenig Harmalin auf, welches daraus beim Erkalten wieder anschiesst, wobei sich weder das Oel noch die Krystalle färben, selbst nicht, wenn man die Krystalle längere Zeit mit dem Oel in Berührung lässt.

Fritzsche hat durch wiederholte Analysen sowohl des Harmalins als auch des Harmalinchlorammo-

niums und des Doppelsalzes mit Platin das Harmalin zusammengesetzt gefunden aus

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	27	73,672
Wasserstoff	28	6,346
Stickstoff	4	12,718
Sauerstoff	2	7,264.



$NH^3 + C^{27}H^{22}N^2O^2 =$ *hml* Ak.

Die ***Harmalinsalze*** haben im reinen Zustande eine schwefelgelbe Farbe, gleichwie auch ihre Lösung in Wasser.

Harmalinchlorammonium, ***hml*** Am Cl, wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von acetylsaurem Harmalin mit Salzsäure vermischt, durch deren Ueberschuss das Salz in feinen, gelben prismatischen Nadeln niedergeschlagen wird. Ist die Farbe des Salzes nicht rein gelb, so wird es vom Filtrum mit ein wenig Wasser aufgelöst, wobei ein Theil der Farbe auf dem Papiere zurückbleibt, und mit Salzsäure wieder ausgefällt, wobei der Rest des färbenden Körpers in der Säure aufgelöst bleibt. Man lässt das Salz auf Löschpapier abtropfen und dann über Kalk im Exsiccator trocknen. Wird es beim Trocknen von einer Spur von Ammoniakdämpfen berührt, so färbt es sich braun. Es enthält 4 Atome oder 12,30 Proc. Krystallwasser, wovon ein Theil leicht in gelinder Wärme verloren geht, der Rest dann bei $+ 100^o$. Das Salz ist viel leichter löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, und es schiesst aus beiden beim Erkalten in feinen, schwefelgelben, prismatischen Nadeln an. Das Harmalin treibt Ammoniak aus einer Lösung von Salmiak im Sieden aus. Hat man braunes Harmalin, so kann man es mit einer Lösung von Salmiak kochen, so lange Ammoniak

weggeht, die Lösung siedend heiss filtriren, und daraus Harmalinchlorammonium beim Erkalten angeschossen erhalten, wobei der grösste Theil von dem Farbstoffe unaufgelöst bleibt.

Harmalinammonium-Platinchlorid, hml Am €l + Pt€l², fällt beim Vermischen der Lösungen der beiden Salze in hellgelben Flocken nieder, die sich allmälig in mikroscopische Blätter verwandeln, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes, gelbes Pulver geben, das 23,127 Proc. Platin enthält.

Harmalinammonium-Quecksilberchlorid schlägt sich beim Vermischen der kalten Lösungen von beiden Salzen in hellen Flocken nieder. Aus warmen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in feinen prismatischen Nadeln ab.

Harmalinbromammonium wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das Harmalinchlorammonium, dem es auch im Ansehen, Gestalt und Eigenschaften ähnlich ist.

Harmalinjodammonium fällt nieder, wenn man eine Lösung von acetylsaurem Harmalinammoniumoxyd mit einer Lösung von Jodkalium vermischt, in Gestalt von feinen, citronengelben Krystallen, welche so schwer löslich in Wasser sind, dass sie mit kaltem Wasser ohne grossen Verlust ausgewaschen werden können.

Harmalincyanammonium scheint nicht für sich zu existiren, denn wenn man ein Harmalinsalz in Auflösung mit Cyanwasserstoffsäure oder mit Cyankalium vermischt, so scheidet sich ein eigenthümlicher Körper ab, welcher zwar die Grundstoffe im richtigen Verhältniss enthält, der aber eher einer neu gebildeten Basis gleicht, in welche Cyan eingetreten ist, da er mit Salzsäure ein krystallisirendes Salz

gibt, woraus sich jedoch leicht Cyanwasserstoffsäure abscheidet, mit Zurücklassung von Harmalinchlorammonium. Es soll künftig näher untersucht werden.

Harmalinammonium-Eisencyanür wird erhalten, wenn man eine warme schwache Lösung von Harmalinchlorammonium in eine siedende schwache Lösung von Kaliumeisencyanür tropft, wobei sich ein Theil des Salzes ziegelroth und krystallinisch abscheidet, und der Rest nachher beim Erkalten in etwas grösseren Krystallen. Die erkaltete Flüssigkeit enthält kein Harmalin mehr, wenn das Kaliumeisencyanür im Ueberschuss vorhanden war.

Harmalinammonium-Eisencyanid wird auf ähnliche Weise erhalten, indem man Kaliumeisencyanid anwendet. Beim Vermischen der siedenden Flüssigkeiten fällt nichts, sondern das Doppelsalz scheidet sich erst beim Erkalten in feinen, dunklen, grünbraunen Prismen ab. Vermischt man die Lösungen kalt, so scheidet sich das Doppelsalz in ölähnlichen Tropfen ab, die sich allmälig in Krystalle verwandeln. Die erkaltete Mutterlauge enthält kein Harmalin mehr. Diese Doppelsalze werden durch Salzsäure allmälig in Harmalinchlorammonium verwandelt.

Harmalinrhodanammonium schlägt sich nieder, wenn man verdünnte Lösungen von Harmalinchlorammonium und von Rhodankalium vermischt, in Gestalt von feinen, hellgelben Krystallen. Löst man diese in siedendem Wasser, so scheiden sie sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, platten Nadeln wieder ab, welche nach dem Trocknen eine glänzende, zusammengefilzte Masse bilden.

Schwefelsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\dddot{S}$, wird durch Sättigen der Säure mit Harmalin

im Ueberschuss gebildet. Es schiesst beim Verdunsten im Exsiccator in gelben strahligen Krystallen an, aber beim Verdunsten in der Wärme bildet es einen durchsichtigen gelben Firniss. Wird die Lösung mit freier Schwefelsäure versetzt und dann verdunstet, so schiesst ein saures Salz in nadelförmigen Krystallen an. Es ist leicht löslich in Wasser.

Schwefligsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\ddot{S}$, trocknet zu einem gelben Firniss ein, ohne Merkmahle von Krystallisation.

Salpetersaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\dddot{N}$, ist leicht löslich in Wasser und schiesst daraus in Nadeln an. Aus seiner Lösung wird es sowohl durch freie Salpetersäure als auch durch salpetersaures Alkali, besonders durch salpetersaures Ammoniak, niedergeschlagen. Das Salz muss jedoch nicht lange Zeit mit freier Salpetersäure in Berührung gelassen werden.

Phosphorsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $Am^2\dddot{P}$, wird gebildet, wenn man Harmalin mit verdünnter Phosphorsäure kocht, welche nicht hinreicht, alles aufzulösen. Beim Erkalten schiesst ein Theil des Salzes in nadelförmigen Krystallen an, von dem durch weiteres Verdunsten der Flüssigkeit noch mehr erhalten wird. Freie Phosphorsäure scheidet das Salz aus seiner Lösung ab.

Kohlensaures Harmalinammoniumoxyd. Aus einer Lösung des essigsauren Salzes fällt kohlensaures Kali entweder nichts oder nur Harmalin. Wird aber eine Lösung von dem essigsauren Harmalinsalze mit einer starken Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali vermischt, so bilden sich darin bald nachher Krystallnadeln, welche von zweifach-kohlensaurem

Harmalinammoniumoxyd ausgemacht werden. Dieses Salz hat aber wenig Bestand; nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser und Auspressen zwischen oft gewechseltem Papier kann es ohne Zerstörung in der Luft getrocknet werden; setzt man es aber noch feucht der Luft aus, oder lässt man es unter Wasser liegen, so geht die Kohlensäure weg, während Krystalle von Harmalin gebildet werden, welche viel grösser sind, wie die von dem kohlensauren Salze.

Oxalsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\ddot{C}$, entsteht, wenn man Oxalsäure und Harmalin im Ueberschusse mit Wasser in der Wärme behandelt; aus der heiss filtrirten Lösung schiesst dann das Salz beim Erkalten in Nadeln an. Aus der Lösung dieses Salzes fällt eine Lösung von Oxalsäure ein saures Salz in nadelförmigen Krystallen.

Essigsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\,\bar{A}c$, ist so leicht löslich, dass es erst aus einer bis zur Syrupdicke verdunsteten Lösung auf die Weise anschiesst, dass das Ganze krystallinisch erstarrt. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so verliert sie leicht Säure unter Abscheidung von Harmalin, welches beim Wiederauflösen des Salzes unaufgelöst zurückbleibt.

Chromsaures Harmalinammoniumoxyd. a) ***Neutrales, hml*** $\dot{A}m\,\ddot{C}r$, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali mit der Lösung von einem neutralen Harmalinsalz vermischt. Verdünnte Lösungen oder stärkere warme scheiden Harmalin in Krystallen ab, während saures chromsaures Kali gebildet wird. Zuweilen setzt sich das Harmalin in Gestalt eines Oels ab, welches sich bald nachher in Krystalle verwandelt. Ver-

mischt man eine kalte gesättigte Lösung von neutralem chromsauren Kali mit einer starken Lösung von dem essigsauren Harmalinsalz, so scheidet sich beim Umrühren zuerst ein wenig Harmalin ab, welches abfiltrirt wird, und wenn dann mehr von der concentrirten Lösung des essigsauren Salzes hinzugefügt wird, so fällt nach einer Weile das neutrale chromsaure Harmalinsalz in kleinen hellgelben Krystallen nieder. Setzt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung von essigsaurem Harmalinammoniumoxyd Krystalle von neutralem chromsauren Kali, so wird die Lösung um die Krystalle herum trübe, was beim Umrühren wieder verschwindet. Hat die Flüssigkeit dann von dem festen Salze so viel, als sie vermag, aufgelöst, so setzt sich, wenn mehr davon hinzukommt, eine gelbe dickflüssige Masse ab, welche am Glase festhaftet, und welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge in wenig Wasser aufgelöst wird, wobei Harmalin ungelöst bleibt, welches abfiltrirt wird. In der Ruhe setzt sich darauf das neutrale chromsaure Harmalinammoniumoxyd aus der Flüssigkeit ab, wiewohl gemengt mit einigen Harmalin-Krystallen. Aber am allerbesten erhält man das Salz, wenn diese filtrirte Lösung zu der vorher abgegossenen Mutterlauge zugegossen wird, welche letztere dann das Lösungsvermögen der Flüssigkeit vermindert, so dass das Salz daraus rein und in platt gedrückten Nadeln anschiesst. Einmal angeschossen ist es so schwer löslich, dass es ausgewaschen werden kann. Fritzsche bemerkt, dass sich sowohl das Harmalin als auch dieses Salz in der öligen Form in einer anderen isomerischen Form zu befinden scheine, wie in der krystallisirten, was sich hier ziemlich deutlich dadurch ausweist, dass das chromsaure Salz in der Gestalt des dicken

Säure beschrieben hatten, eigentlich Berberinsalze waren.

Er verwandte dann sein Berberin auf die Weise, dass er es mit verdünnter Schwefelsäure übergoss und damit verdunstete, bis alle Salzsäure ausgetrieben war, worauf er das zurückbleibende schwefelsaure Salz in Salzsäure löste und mit Barytwasser fällte, bis alle Schwefelsäure niedergeschlagen war. Die Flüssigkeit wurde durch den Zusatz von Baryt sogleich dunkelroth. Der Ueberschuss an Baryt wurde mit Kohlensäuregas ausgefällt, die Lösung eine Weile erhitzt, filtrirt und dann im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde mit ein wenig starkem Alkohol zur Auflösung des Berberins vermischt, wobei kohlensaurer Baryt zurückblieb, welcher sich nicht ausgefällt hatte. Aus der erhaltenen concentrirten Lösung wurde das Berberin mit Aether niedergeschlagen und dieses dann aus Wasser umkrystallisirt.

Er fand es nicht vortheilhaft, das Berberin aus einem aufgelösten Salz durch Kalihydrat niederzuschlagen, und Ammoniak scheidet es nicht vollkommen ab.

Das so erhaltene, gereinigte Berberin bildet feine, gelbe Nadeln. Es enthält viel Krystallwasser und es verliert davon bei + 100° bis zu 19,26 Procent, wobei seine Farbe in rothbraun übergeht. Es schmilzt darauf bei + 120°, ohne an Gewicht zu verlieren, und es erstarrt dann harzähnlich. Durch eine noch höhere Temperatur wird es zersetzt, wobei es gelbe Dämpfe und einen eigenthümlichen festen Körper gibt, welcher sich in dem zugleich übergehenden brenzlichen Oele auflöst. Die zurückbleibende Kohle ist äusserst schwierig zu verbrennen. Das Berberin reagirt nicht auf geröthetes Lackmus alkalisch. Fleit-

mann konnte nicht erkennen, dass es sich mit Alkalien oder Erden vereinigt, und die Verbindungen mit Metalloxyden, welche Buchner und Herberger hervorgebracht haben, wurden eigentlich als schwer lösliche Verbindungen von dem Metallsalz mit Berberin erkannt, in Gestalt von Berberin-Ammoniak.

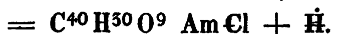
Fleitmann analysirte das bei + 100° getrocknete Berberin und fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,35	42	67,35
Wasserstoff	5,67	40	5,35
Stickstoff	26.98	2	3,78
Sauerstoff		11	23,52

Durch die Analyse des Berberinchlorammoniums, so wie auch durch die Analyse des Berberinammonium-Platinchlorids zeigte es sich, dass das bei + 100° getrocknete Berberin Berberinammoniumoxydhydrat ist $C^{40}H^{30}O^{9} + \dot{N}H^{4}\dot{H}$ oder $C^{40}H^{30}N^{9}\,\dot{A}m\,\dot{H}$.

Das Berberinchlorammonium wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	62,81	42	62,75
Wasserstoff	4,98	40	4,98
Stickstoff	3,55	2	3,53
Chlor	9,01	2	8,85
Sauerstoff	19,65	10	19,00


$= C^{40}H^{30}O^{9}\ \mathrm{Am}\,\mathrm{Cl} + \dot{H}$.

Das Berberinammonium-Platinchlorid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,44	44,35	42	44,83
Wasserstoff	3,42	3,58	38	3,39
Stickstoff	—	—	2	2,52
Sauerstoff	—	—	9	12,77
Chlor	—	—	6	18,91
Platin	18,11	—	1	17,55

$= C^{42}H^{30}O^{9}Am\,\text{€l} + Pt\,\text{€l}^{2}$, woraus es sich zeigt, dass das Berberinchlorammonium 1 Atom Krystallwasser enthält.

Das aus Wasser krystallisirte Berberin, welches bei + 100° 19,26 Proc. Wasser verliert, ist *bbr* $\dot{A}m\,\dot{H}$ + $10\dot{H}$

Die *Berberinsalze* sind gelb und krystallisiren leicht. Sie verändern sich nicht in der Luft, weder aufgelöst noch in fester Form. Das Berberin hat Neigung saure Salze zu geben, und es bleibt in sauren Salzen, selbst in dem mit Chromsäure unverändert. Die Berberinsalze werden aus ihrer Lösung in Wasser niedergeschlagen, wenn man eine gewisse Quantität freier Säure hinzusetzt. Viele derselben werden mehr oder weniger völlständig aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen, welche ein Salz von einer alkalischen Basis enthält. Dadurch glückt es, mehrere Salze auf die Weise hervorzubringen, dass man das Kalisalz der Säure zu einer Lösung von Berberinchlorammonium mischt, wodurch sich das neugebildete Salz niederschlägt, so dass man es dann in reinem Wasser auflösen und daraus krystallisiren kann.

Berberinchlorammonium, *bbr* Am €l + $6\dot{H}$, wird erhalten, wenn man verdünnte Salzsäure mit Berberin sättigt und verdunstet. Beim Erkalten schiesst es in feinen gelben Nadeln an, welche einen Stich ins Rothe haben. Von den 6 Atomen Wasser, welche das Salz enthält, gehen 5 oder 8,65 Proc. bei + 100° weg, wobei das Salz röther wird, aber das letzte Atom bleibt noch bei + 120° zurück. Das Salz nimmt sein Wasser aus der Luft wieder auf und bekommt dabei eine gelbe Farbe. Die Lösung in Wasser wird durch Salzsäure in feinen Krystallen gefällt.

Berberinammonium-Platinchlorid, *bbr* $Am\,\overline{Cl} + Pt\,\overline{Cl}^2$, schlägt sich beim Vermischen beider Salze in hellgelben Flocken nieder, die sich mit Wasser auswaschen lassen. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Lässt man es lange Zeit feucht liegen, so scheint es eine Veränderung zu erleiden, indem es eine schmutzige Farbe annimmt.

Das Berberin gibt mit fast allen Chlormetallen schwer lösliche Verbindungen, worin es sich in Gestalt von Berberinammoniak mit dem Metallsalze vereinigt. Diese Fällungen sind gelb, wenn ihnen nicht das Metall eine eigenthümliche Farbe gibt.

Schwefelsaures Berberinammoniumoxyd ist noch nicht in Gestalt von neutralem Salze untersucht worden. ***Zweifach***, *bbr* $\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, setzt sich aus einer Lösung von Berberinchlorammonium nach einer Weile ab, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure vermischt. Es bildet feine gelbe Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Salpetersaures Berberinammoniumoxyd, *bbr*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Berberinchlorammonium genau mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällt und sogleich filtrirt. Nach einer Weile schiesst dann das salpetersaure Salz in Gestalt von feinen hellgelben Nadeln an, welche kein Wasser enthalten. Es ist in Wasser wieder löslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

Chlorsaures Berberinammoniumoxyd, *bbr*$\dot{A}m\ddot{\ddot{\overline{Cl}}}$, wird durch doppelte Zersetzung von Berberinchlorammonium und chlorsaurem Kali erhalten, wobei es sich in voluminösen, hellgelben Flocken niederschlägt, welche in salzsäurehaltigem Wasser so unauflöslich sind, dass das Waschwasser ungefärbt durchgeht, so

lange es noch etwas von der Mutterlauge enthält. Es löst sich sowohl in reinem Wasser als auch in Alkohol auf, und schiesst aus dem Alkohol in wasserfreien Krystallen an, deren Farbe einen geringen Stich ins Grüne hat. Das Salz verpufft beim Erhitzen und durch den Schlag.

Zweifach-chromsaures Berberinammoniumoxyd, $\mathit{bbr}\dot{A}m\dddot{C}r + \dot{H}\dddot{C}r$, wird auf ähnliche Weise erhalten, wenn man zweifach-chromsaures Kali anwendet, wobei es in Gestalt einer voluminösen, gelben Masse niederfällt, welche so wenig in Wasser löslich ist, dass sie damit ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen ist sie ein schweres gelbes Pulver.

Vermischt man eine Lösung von Berberinchlorammonium mit einem höheren Schwefelammonium, so schlägt sich ein braunrother, schwefelhaltiger Körper nieder, der aber mit Säuren kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Er löst sich etwas in Wasser mit dunkelrother Farbe und die Lösung gibt mit Bleizucker einen schön rothen Niederschlag, welcher nach Aethylsulfhydrat riecht. Die Lösung in Wasser bekommt durch Salzsäure eine hellere Farbe, und nach einer kurzen Weile setzen sich gelbrothe Krystalle daraus ab, deren Auflösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag gibt. Dieser Körper enthält 16,83 Proc. Schwefel, schmilzt bei + 100° und wird dabei nicht zersetzt.

Der gelbe Körper, welcher sich aus Berberin bei der trocknen Destillation bildet, wird vorzüglich reichlich bei der Destillation von zweifach-chromsauren Berberin erhalten, und man bekommt ihn daraus krystallisirt. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit einer ins Rothe ziehenden Farbe, aber er schillert bei zurückgeworfenem Lichte ins Grüne. Durch Wasser wird er daraus weissgelb

und durch Bleizucker rein gelb niedergeschlagen. Die Lösung in Alkohol reducirt Silber aus salpetersaurem Silberoxyd.

Nicotin.

Schloessing [1]) gibt folgende Methode als die beste zur Bereitung von Nicotin an: Man bereitet aus Taback ein Wasserextract, zieht dieses mit Alkohol aus und destillirt diesen von der Lösung wieder ab, bis ein dünnes Extract davon zurückgeblieben ist. Dieses Extract wird mit Kalihydrat vermischt und darauf mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin und einige andere Stoffe aufnimmt. Aus dieser Lösung wird das Nicotin durch pulverisirte Oxalsäure gefällt und das oxalsaure Salz durch Schütteln mit Aether gewaschen, worauf man es mit Kalihydrat zersetzt und das Nicotin aus der Masse mit Aether auszieht. Die Aetherlösung lässt dann beim Destilliren gefärbtes, durch Wasser, Aether und Ammoniak verunreinigtes Nicotin zurück. Man setzt es nun in einem passenden Destillations-Apparate bei + 140° einem Strom von trocknem Wasserstoffgas aus, welches hineingeleitet wird, und nach 12 Stunden hat es die fremden Stoffe daraus weggeführt, worauf man die Temperatur auf + 180° erhöht, wo dann das Nicotin rein und farblos überdestillirt. 2 Pfund guten im Depart. Lot gewachsenen Tabacks gaben 50 bis 60 Grammen reines Nicotin.

Schloessing analysirte das Nicotin und fand die Zusammensetzung eben so, wie Melsens angegeben hat. Seine Analysen gaben:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,77	73,40	10	74,08
Wasserstoff	8,62	8,99	14	8,64
Stickstoff	17,11	17,11	2	17,28

1) Compt. rend. Dec. 21, 1846.

$= C^{10}H^{14}N^2$, was sich um 1 Aequivalent Wasserstoff weniger von dem Resultat unterscheidet, welches Ortigosa und Barral erhielten, nämlich $C^{10}H^{16}N^2$. Aber er weicht von diesen auch darin ab, dass er dies nur für den Ausdruck von einem halben Atom Nicotin hält, welches seiner Ansicht nach aus $C^{20}H^{28}N^4 = NH^3 + C^{20}H^{22}N^2$ bestehe, was also einen ganz anderen Begriff von der Zusammensetzung des Paarlings herbeiführt. Als Grund zu dieser Annahme führt er an, dass das schwefelsaure Salz, welches völlig neutral ist, doppelt so viel Nicotin enthält, wie es nach dem ersteren Atomgewichte enthalten müsste, und dass, wenn man eine gewogene Portion Nicotin zu der Lösung von einem Kalk- oder Barytsalze setzt und Kohlensäuregas hineinleitet, bis sich alles Nicotin aufgelöst hat, eine Quantität von kohlensaurem Kalk oder Baryt niedergeschlagen wird, welche zwei Mal $C^{10}H^{14}N^2$ entspricht.

Diese Angaben verdienen eine Prüfung, um eine richtige Erklärung zu gewinnen, aber sie stehen in ihrem Stimmrechte der Analyse des Platindoppelsalzes nach, welches mit dem vorher angenommenen Atomgewicht ganz übereinstimmt.

Schloessing's Versuche hatten zum Endzweck, den Nicotingehalt in französichem Taback zu prüfen, vergleichsweise mit amerikanischem. Seine Prüfungsmethode auf den Nicotingehalt ist folgende: 10 Grammen Taback werden im Deplacirungs-Apparate mit Aether, worin Ammoniakgas aufgelöst ist, extrahirt. Das Ammoniak wird von dem Aether durch Kochen ausgetrieben, und nach der Verdunstung des Aethers wird das zurückgebliebene Nicotin mit einer titrirten verdünnten Schwefelsäure neutralisirt, nach deren verbrauchter Quantität das Gewicht des Nicotins be-

rechnet wird, dessen Atomgewicht zu 2025 angenommen. Schloessing gibt an, dass er sich von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt und gefunden habe: 1) dass alles Nicotin ausgezogen werde, 2) dass beim Kochen der Aetherlösung alles Ammoniak weggehe, ohne dass Nicotin mitfolge, und 3) dass der Taback nichts in Aether Lösliches enthalte, welches, ausser Nicotin, zur Sättigung der Schwefelsäure beitrage. Als Beweiss für die Richtigkeit dieser Methode führt er an, dass von dem Taback aus dem Depart. Lot, welcher nach dieser Methode 7,96 Proc. Nicotin gab, 7,66 Proc. erhalten wurden, wenn das Nicotin ausgezogen und gewogen wurde. Er hält diese Methode auch anwendbar, um andere Pflanzenstoffe auf andere Basen zu prüfen.

Folgende Tabackssorten wurden geprüft und gaben die daneben gesetzten Procente Nicotin:

D. Lot	7,96	Alsace	3,21
D. Lot et Garonne	7,34	Virginia	6,87
D. du Nord	6,58	Kentucky	6,09
D. Ile et Vilaine	6,29	Maryland	2,29
D. Pas de Calais	4,94	Havannah weniger als	2,00

Im trocknen Schnupftaback fand er nur noch 2,04 Proc. Nicotin. Der Schnupftaback enthält nach seinen Versuchen Ammoniumoxydsalz und Nicotin theils im Zustande von Salz und theils frei. In dem Taback scheint ihm das Nicotin in Gestalt von einem Salz enthalten zu sein.

Anilin mit Phosphorsäure.

Nicholson[1]) hat die Verbindungen des Anilins mit den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure untersucht.

1. Mit *cPhosphorsäure*. a) *Neutrales phos-*

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 213.

phorsaures Anilinammoniumoxyd, an $\dot{A}m^2 \ddot{\bar{P}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man eine etwas concentrirte ^{c}Phosphorsäure mit Anilin im Ueberschuss vermischt, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Man presst dann Wasser und einen Ueberschuss an Anilin aus. Das Salz, bis zur Sättigung in siedendem Spiritus aufgelöst, schiesst beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche durch den Einfluss der Luft einen Stich ins Fleischrothe bekommen. Es verträgt nicht + 100°, ohne Anilin zu verlieren und noch röther zu werden, und schmilzt leicht. b) *Zweifach, an* $\dot{A}m \ddot{\bar{P}} + \dot{H}$, bildet sich, wenn man das neutrale Salz in verdünnter Phosphorsäure auflöst, worin die Säure eben so viel Baryt, als das Salz schon enthält. Die Lösung wird dann im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Beim Erkalten krystallisirt das Salz nach einigen Stunden in seideglänzenden Nadeln, von denen die übrig gebliebene Mutterlauge mit ein wenig Aether abgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen ist es farblos, aber es wird in der Luft leicht rosenroth. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber es ist schwierig in Aether auflöslich. Löst man es in Wasser auf, so setzt die Lösung nach dem Verdunsten das neutrale Salz ab.

2. Mit ^{b}***Phosphorsäure*** (Pyrophosphorsäure) vereinigt sich das Anilin ebenfalls, aber es ist schwierig das neutrale Salz frei von dem sauren zu erhalten, welches letztere dagegen bei einem Ueberschuss an Säure leicht gebildet wird. Es krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche in Alkohol und Aether unauflöslich sind. Es enthält 1 Atom Wasser, gleichwie das ^{c}phosphorsaure, und wird in der Luft leicht roth, besonders in Auflösung.

3. Mit ^{a}*Phosphorsäure* (Metaphosphorsäure) wird das Anilin verbunden erhalten, wenn man pulverisirte verglaste Phosphorsäure mit einer Lösung von Anilin in Alkohol vermischt, wobei das Salz die gewöhnliche gelatinöse Form der ^{a}phosphorsauren Salze annimmt. Ein Ueberschuss an Anilin wird mit Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen in der Luft ist es eine weisse amorphe Masse, welche in der Luft klebrig und rosenroth wird. Es besteht aus *an* $\dot{A}m\ddot{\bar{P}}$ und ist wasserfrei. Von Wasser wird es leicht aufgelöst, aber in Alkohol und Aether ist es unauflöslich. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man ^{c}phosphorsaures Anilinammoniumoxyd bis zum Schmelzen erhitzt, wiewohl es dann eine rothe Farbe hat. Seine Auflösung geht durch Kochen in zweifach-^{c}phosphorsaures Salz über. Die Lösung davon in Wasser löst ^{a}phosphorsaures Silberoxyd auf, aber die Lösung verträgt keine Wärme, sondern sie wird beim Kochen zuerst roth und darauf setzt sie metallisches Silber ab.

Dem im vorigen Jahresberichte, S. 557, angeführten von **Gerhardt** entdeckten Oxanilinamid und Formanilinamid hat derselbe [1]) noch einen dritten Körper hinzugefügt, welcher ***Benzanilinamid*** ist. Dieses wird erhalten, wenn man auf wasserfreies Anilin tropfenweise Benzoëbiacichlorid fallen lässt, wobei man nach jedem Tropfen eine kurze Zeit wartet. Das Gemische erhitzt sich, wird roth und zuletzt erstarrt es zu einer krystallisirten Masse. Diese wird gewaschen, zuerst mit siedendem Wasser, welches Anilinchlorammonium auflöst, darauf mit einer sehr verdünnten kalten Auflösung von kohlensaurem Natron, im Fall Benzanilinamid.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 412.

sich ein wenig freie Benzoësäure gebildet haben sollte, und darauf in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus ein Theil beim Erkalten und der übrige Theil beim freiwilligen Verdunsten in gefärbten Krystallen anschiesst, die durch Destillation von dem Farbstoff gereinigt werden. Sie schmelzen leicht und gehen in Gestalt eines farblosen Oels über, welches schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrt. Was zuletzt übergeht, muss in einer anderen Vorlage aufgefangen werden, weil es mit einem nicht erstarrenden farblosen Oel gemengt ist. Es schiesst dann aus einer Lösung in Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen an und ist in Wasser unauflöslich. Es besteht aus $C^{26}H^{22}N^2O^2 = \mathit{An}\,Ad + C^{14}H^{10}O^2$, d. h. es ist eine Verbindung vom Paarling des Anilins, $C^{12}H^8$, mit Benzamid, $NH^2C^{14}H^{10}O^2$.

Von 1 Atom Benzoëbiacichlorid und 6 Atomen Anilinammoniak entstehen 3 Atome Anilinchlorammonium und 3 Atome Benzanilinamid.

Anilin mit Kieselsuperfluorid. Laurent und Delbos [1]) geben an, dass wasserfreies Anilin die Eigenschaft besitzt, gasförmiges Kieselsuperfluorid zu absorbiren und dadurch eine feste, im Ansehen gleichartige Masse zu bilden, welche sie als aus 5 Atomen Anilin und 4 Atomen Kieselsuperfluorid zusammengesetzt ansehen, und welche von Anilinfluorammonium ausgemacht wird, gemengt mit einem Anilinamid von Kieselsuperfluorid, was sie jedoch nicht isolirt darstellten oder besonders untersuchen konnten, weil wenn die trockne Masse mit Alkohol von 0,86 specif. Gewicht übergossen wurde, und dieser Anilinfluorammonium auflöste, das Ungelöste dafür 3 Atome Wasser aufnahm, und einen an-

1) Compt. rend. XXII, 697.

deren Körper von amidartiger Zusammensetzung bildete, welcher aus dem Alkohol leicht anschoss und sich unverändert sublimiren liess. Durch Kalihydrat wird er in Fluor, Anilin und Kieselsäure zersetzt.

Anilin mit Chlorcyan.

Laurent[1]) hat angegeben, dass wenn man Anilin und festes Chlorcyan unter Wasser auf einander wirken lässt, sich Anilinchlorammonium bildet, welches von dem Wasser aufgelöst wird, so wie ein krystallisirter Körper, welcher unaufgelöst bleibt. Nach Laurent's Analyse desselben scheint dieser von einer Amid-Verbindung ausgemacht zu werden, deren Bestandtheile sich zu $Cy^3Cl + 2(NH^2C^{12}H^8)$ oder zu $CyCl + 2$ (*an* Ad Cy) zusammenpaaren lassen. Wird er in einem Destillations-Gefässe erhitzt, so geht 1 Aequiv. Salzsäure weg, während eine Verbindung zurückbleibt, deren Grundstoffe zu $(NH^2C^{12}H^8Cy^2) + (NH^2C^{12}H^8Cy)$ zusammengepaart werden können. Vielleicht enthält das letzte Glied Anilin-Imid, so dass es $NHC^{12}H^8Cy$ ist.

Behandelt man dagegen die chlorhaltige Verbindung mit Kali, so wird das Chloräquivalent gegen 1 Atom Sauerstoff ausgewechselt, und die entstandene Verbindung kann mit 2 *an* Ad + Cy^3O dargestellt werden. Alle diese Symbole haben natürlicherweise keinen anderen Werth, als dass sie mit dem Zahlen-Resultat der Analyse übereinstimmen, wenn anders diese zuverlässig ist. Sie sind nicht die von Laurent.

Anilinamin-schwefelsäure.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 420, einer von Gerhardt hervorgebrachten gepaarten Schwefelsäure, welche er *Acide sulfanilique* nannte.

---

1) Comptes rend. XXII, 695.

Diese Säure ist nun von ihm [1]) ausführlicher beschrieben worden.

Bevor ich darüber ein Weiteres anführe, muss ich, um die rationelle Zusammensetzung leichter aufzufassen, den Leser wieder daran erinnern, was im vorigen Jahresberichte über Aminsäuren angeführt wurde.

Wird wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Ammoniakgas gesättigt, so entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches H. Rose unter dem Namen Sulfatammon analysirt und beschrieben hat, und welches nach der Analyse vollkommen mit einer Verbindung von 1 Atom Ammoniak mit 1 Atom Schwefelsäure übereinstimmt. Aber dieses Salz gibt nicht die gewöhnlichen Reactionen der Schwefelsäure, und verhält sich in allen Beziehungen so, wie ein Salz einer gepaarten Schwefelsäure. Nachdem der Begriff von Aminsäuren aufgeklärt worden ist, sehen wir auch ein, dass es sich so verhalten muss. Es enthält nämlich eine mit Sulfamid, $NH^2\ddot{S}$, gepaarte Schwefelsäure, verbunden mit Ammoniumoxyd, welches dasselbe zwar gegen Baryt und Bleioxyd auswechselt wenn man die Salze davon hinzusetzt, aber das neue Barytsalz und Bleisalz ist auflöslich. Diese Säure können wir *Aminschwefelsäure* nennen, und sie besteht im wasserhaltigen Zustande aus $\dot{H}\dddot{S} + NH^2\ddot{S}$, ganz ähnlich anderen Aminsäuren. Das Ammoniumoxydsalz derselben besteht aus $\dot{N}H^4\dddot{S} + NH^2\ddot{S}$. Berechnen wir nun die Anzahl der Atome von den Grundstoffen darin, so finden wir, dass sie ganz dieselbe ist, wie in $2NH^3\dddot{S}$, und daraus sieht man

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 5.

leicht ein, dass das Resultat der Analyse unmöglich die rationelle Zusammensetzung darlegen konnte, was erst nachher durch Analogien einzusehen möglich ward. Das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak ist ebenfalls nicht $NH^3\ddot{C}$, sondern $NH^4\ddot{C} + NH^2\dot{C}$.

Die von Gerhardt entdeckte gepaarte Schwefelsäure ist eine Aminschwefelsäure, worin aber das Sulfamid mit demselben Körper, d. h. $C^{12}H^8$ gepaart ist, welche der Paarling im Anilin ist, und sie hat dadurch ein weit höheres Interesse als die metaleptischen Ansichten, nach denen Gerhardt sie darstellt, ihr geben konnten.

Wird schwefelsaures Anilin-Ammoniumoxyd in einer Retorte schwach erhitzt, so gehen aus 2 Atomen Salz 1 Atom Anilin und 1 Atom Wasser weg, und die Anilin-Aminschwefelsäure bleibt zurück. Aber da das Salz nicht schmilzt, so ist es nicht leicht, die Säure auf diese Weise rein und ungefärbt hervorzubringen, wenn man nicht das Gefäss in einem geeigneten Bade in einer für die Verwandlung gerade erforderlichen Temperatur sehr lange Zeit erhält. Die zurückgebliebene Säure ist $\dot{H}\ddot{S} + an\,Ad\ddot{S}$, was nach einfachen Atomen $= C^{12}H^{14}N^2S^2O^6$ ist.

Man erhält die Säure weit besser, wenn Oxanilinamid oder Formanilinamid mit concentrirter Schwefelsäure so lange gelinde erhitzt wird, als dabei noch eine Gasentwickelung stattfindet. Man braucht nicht mehr Schwefelsäure anzuwenden, als dass das Gemisch einen Brei bildet, den man auf einer Sandkapelle einer mässigen Hitze aussetzt. Nach beendigter Gasentwickelung lässt man die Masse unter einer Glocke erkalten, in welche man auch ein offenes Ge-

fäss mit Wasser daneben gestellt hat, um dadurch allmälig und ohne Erwärmung die Säure mit Wasser zu verdünnen. Die Masse verwandelt sich dabei in einen Brei von Krystallen, von denen man dann die flüssige Schwefelsäure abtropfen lässt. Die Krystalle werden darauf mit kaltem Wasser gewaschen. Löst man sie nun in siedendem Wasser auf, so schiessen sie daraus beim Erkalten in grossen, glänzenden, rhombischen Blättern wieder an. Diese Säure hat einen scharf sauren Geschmack, aber sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Sie ist eine sehr starke Säure, gibt neutrale in Wasser lösliche Salze, woraus stärkere Säuren die Anilin-Aminschwefelsäure in kleinen Krystallen abscheiden. Werden diese Salze stark erhitzt, so entzünden sie sich und verbrennen mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Von diesen Salzen sind nur erst wenige untersucht worden. Ihre Zusammensetzungsformel ist $= \dot{R}\dddot{S} + \mathit{an}\, Ad\dddot{S}$.

Das *Natronsalz* schiesst in ziemlich grossen, achtseitigen Tafeln an, welche 1 Atom Krystallwasser enthalten. Gerhardt gibt an, dieses Salz einmal in Prismen mit 12 Atomen Wasser erhalten zu haben.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst ebenfalls in dünnen, glänzenden Tafeln an, die aber kein Krystallwasser enthalten und sich leicht in Wasser auflösen.

Das *Barytsalz* schiesst in rechtwinkligen Prismen an.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in kurzen, harten, glänzenden Prismen, welche eine so dunkelgrüne Farbe haben, dass sie schwarz aussehen. Sie enthalten 4 Atome Krystallwasser, welche bei $+ 100^0$ weggehen. Das wasserfreie Salz ist gelb. Die Lösung

des Salzes in Wasser ist hellgrün. Wird diese Lösung siedend verdunstet, so scheidet sich das Salz gelb und wasserfrei daraus ab.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in glänzenden Schuppen an, aber es wird leicht zerstört, wobei sich Silber reducirt.

Hofmann [1]) hat versucht, die Dämpfe von wasserhaltiger Cyansäure in Anilin zu leiten; er erhielt dadurch eine krystallisirte Verbindung, welche sich auch aus einem Gemische von schwefelsaurem Anilinammoniumoxyd mit cyansaurem Kali absetzt. Ihre Zusammensetzung kann durch die Formel *an* $\dot{A}m\dot{C}y + \dot{H}$ ausgedrückt werden. Aber sie enthält nicht mehr Anilin oder Cyansäure, das erstere wird nicht mehr durch Alkalien und die letztere, so wie auch kein Verwandlungsproduct davon, nicht mehr durch Säuren abgeschieden. Hofmann nennt sie *Anilinharnstoff*, und er betrachtet sie als Urenoxyd-Ammoniak, worin das Ammoniak durch Anilin ersetzt sei. Die Zusammensetzung ist in der That eine solche, dass wenn man den Paarling des Anilins, $C^{12}H^{8}$, zu den Bestandtheilen des Urenoxyd-Ammoniaks legt, die Grundstoffe in demselben Verhältnisse erhalten werden, wie in der vorhin angeführten Formel. Schwerlich lässt es sich jedoch annehmen, dass sich ein schon gepaartes Ammoniak mit noch einem Paarling vereinigen sollte, sondern entweder ist dieser Körper keine Basis mehr, oder es hat sich ein Paarling von anderer Zusammensetzung, als in dem Urenoxyd-Ammoniak, gebildet. Es ist zu bedauern, dass über das Verhalten des neuen Körpers zu

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 265.

Salpetersäure und Oxalsäure keine Versuche angestellt wurden.

Er fand ferner, dass Anilin und Kohlensulfid Schwefelwasserstoff entwickeln, und sich in einen schuppig angeschossenen Körper verwandeln, welcher aus $C^{13}H^{12}N^{2}S$ besteht. Derselbe Körper wird auch bei der trocknen Destillation von Rhodananilinammonium gebildet. Er ist weder basisch noch sauer. Behandelt man ihn mit Kali in Alkohol, so verwandelt er sich dadurch langsam, der Schwefel wird gegen Sauerstoff aus dem Kali ausgewechselt, Schwefelkalium löst sich in der Flüssigkeit auf, und aus der Lösung werden schöne nadelförmige Krystalle erhalten, welche aus $C^{13}H^{12}N^{2}O$ bestehen. Die erstere Verbindung scheint $NH^{2}\acute{C} + C^{12}H^{8}$ und die letztere $NH^{2}\dot{C} + C^{12}H^{8}$ zu sein.

Picolin. Im Steinkohlentheer hat Anderson [1]) eine neue Basis entdeckt, welche er *Picolin* genannt hat, von Pix, Theer, und Oleum, Oel. Wenn der Steinkohlentheer in der Absicht destillirt worden ist, um für technische Zwecke ein in der Luft unveränderliches Product zu gewinnen, so wird das Destillat mit Schwefelsäure vermischt und damit umgeschüttelt, um Naphtalin und basische Oele mit der Schwefelsäure zu vereinigen und andere Bestandtheile zu zerstören. Dabei scheidet sich dann das reine Oel von dem durch die Schwefelsäure hervorgebrachten Magma ab. Dieses letztere ist nun das Material für die Bearbeitung, um Picolin daraus zu erhalten. Es wird mit Wasser vermischt, filtrirt und mit der nicht gereinigten Ammoniakflüssigkeit gesättigt, welche ausser dem Steinkohlentheer in den Kohlengas-Fabriken gewonnen

1) Edinb. new Phil. Journ. XLI, 146 und 294.

wird. Bei dieser Sättigung scheidet sich kein Oel ab, aber wenn die Flüssigkeit destillirt wird, so gehen die ölähnlichen Basen mit den ersten Portionen Wasser über, und sammeln sich als eine besondere Schicht auf dem Boden an. Wird diese Schicht von Neuem mit einer kleinen Portion Wasser destillirt, so geht zuerst Wasser über mit sehr wenig Oel, darauf folgt nur Oel, welches sich aber grösstentheils in dem Wasser auflöst. Darauf sammelt sich ein Theil des Destillats auf dem Wasser in der Vorlage schwimmend an. Die Destillation wird nicht bis zu Ende fortgesetzt, weil das zuletzt Uebergehende ein neutrales Oel ist. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, so dass es stark sauer ist. Der Geruch wird dadurch verändert, aber nicht vernichtet. Die saure Flüssigkeit wird destillirt, wobei Runge's Pyrrhol übergeht, während die übrigen Basen von der Schwefelsäure zurückgehalten werden.

Ist dieses übergegangen, so wird der Rückstand in der Retorte mit Kalihydrat übersättigt, die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, wobei dann die basischen Oele dem Wasser folgen, theils aufgelöst darin und theils abgesetzt und darauf schwimmend. In dieser destillirten Flüssigkeit werden nun einige Stücke von geschmolzenem Kalihydrat aufgelöst, wodurch die ölähnlichen Basen abgeschieden werden, weil sie in Wasser unauflöslich sind, welches eine gewisse Portion Kalihydrat aufgelöst enthält. Die abgeschiedenen ölähnlichen Basen, welche Wasser aufgelöst enthalten, werden abgenommen und über Stücke von geschmolzenem Kalihydrat gestellt, um sie von diesem Wasser zu befreien, worauf man sie für sich rectificirt. Bei dieser Destillation geht zuerst Picolin allein über, darauf folgt ein Gemenge

von Anilin und Picolin, und zuletzt Leukolin. Um zu erfahren, ob Anilin anfängt überzugehen, lässt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen aus der Mündung der Retorte in ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk und Wasser fallen. So lange sich dann darin keine blaue Färbung zeigt, geht nur Picolin über, aber so bald eine Bläuung bemerkt wird, folgt Anilin mit und die Vorlage muss gewechselt werden.

Das Destillat wird noch einmal über geschmolzenes Kalihydrat gestellt, um getrocknet zu werden. Darauf wird es destillirt, so lange sich der Siedepunkt bei + 133°,33 erhält. Das Uebergegangene ist nun Picolin.

Das Picolin ist eine leicht flüssige, farblose Flüssigkeit, hat einen starken durchdringenden, in seiner Art gewürzhaften Geruch, der aber, wenn er schwach wird, etwas ranziges hat und hartnäckig an Händen und Kleidern haftet. Es schmeckt scharf, brennend und, wenn es verdünnter ist, sehr bitter. Es bleibt bei — 20° leichtflüssig und hat einen unveränderlichen Siedepunkt von + 133°,33. Es verändert sich nicht in der Luft, so dass man eine geringere Portion davon in einer grossen Flasche, welche häufig geöffnet wird, aufbewahren kann, ohne dass sie sich im Geringsten färbt. Das specif. Gewicht ist = 0,955 bei + 10°. Es lässt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen vermischen und bildet damit eine farblose Lösung. Aber es ist nicht in Wasser löslich, welches Kali oder Salze von einem fixen Alkali enthält, so dass es durch diese aus dem Wasser abgeschieden werden kann. Es löst sich in den Alkoholarten, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, macht ein geröthetes Lackmuspapier wieder blau und zeigt keine Reaction auf den Saft von rothem Kohl. Bringt

man einen mit Salzsäure befeuchteten Stöpsel in die Nähe, so raucht es sehr stark. Albumin wird nicht dadurch coagulirt.

Es besteht nach Anderson's Analyse aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	12	77,453
Wasserstoff	14	7,506
Stickstoff	2	15,041

Atomgewicht = 1163,86. $NH^3 + C^{12}H^8$. Diese Zahlen stimmen vollkommen mit denen des Anilins überein, mit dem es also isomerisch ist, aber es unterscheidet sich davon durch sehr bestimmte Charactere. Das specif. Gewicht des Anilins ist höher als das des Wassers, aber das des Picolins ist niedriger. Der Siedepunkt des Anilins ist ungefähr um 50 Grade höher, wie der des Picolins. Anilin ist schwer löslich in kaltem Wasser, das Picolin löst sich nach allen Verhältnissen darin auf. Das Anilin coagulirt Eiweiss, Picolin dagegen nicht. Endlich bringt Picolin nicht die specifischen Farben-Veränderungen, welche das Anilin auszeichnen, mit unterchlorigsauren Salzen, oder mit Salzsäure auf einem Span von Tannenholz, oder mit Chromsäure hervor. Da, wie wir weiter unten erfahren werden, die Schwefelsäure, wenn man z. B. Terpenthinöl auflöst, die Eigenschaften und den Siedepunkt dieses Oels verändert, ohne auf die Zusammensetzung einzuwirken, so kann die Frage aufgeworfen werden: ob nicht durch die Behandlung des zuerst destillirten Steinkohlenöls mit concentrirter Schwefelsäure eine ähnliche Veränderung mit dem Paarling des Anilins vor sich gehe und durch diese Behandlung also ein guter Theil des Anilins in Picolin umgesetzt werde?

Picolinsalze. Das Picolin bildet Salze mit Säu-

ren, welche einen sehr bitteren Geschmack haben und welche im Allgemeinen krystallisiren, aber weniger leicht wie die Salze von Anilin. Einige darunter sind selbst zerfliesslich. Sie erhalten sich in der Luft besser, wie die Anilinsalze, und wenn sie sich verändern, so werden sie nicht roth, sondern braun.

Picolinchlorammonium, *pic* Am Cl, ist äusserst leicht löslich und eine sehr concentrirte Lösung davon erstarrt zu einer Masse von prismatischen Krystallen. Es lässt sich zu prismatischen Krystallen sublimiren, welche in der Luft zerfliessen.

Das *Doppelsalz mit Platinchlorid*, *pic* Am Cl + Pt Cl^2, schlägt sich nieder, wenn die Lösungen concentrirt vermischt werden, aber aus verdünnteren schiesst es allmälig an. Um einen Ueberschuss an Picolin zu vermeiden, löst man es in einer warmen sauren Lösung von Platinchlorid auf, woraus es beim Erkalten in gelben Nadeln anschiesst, welche selbst aus geringeren Quantitäten von Lösung zolllang erhalten werden können. Es löst sich in 4 Theilen siedendem Wasser und etwas auch in Alkohol auf. Es enthält 32,959 Procent Platin.

Quecksilberchlorid-Picolinammoniak, Hg Cl + *pic* Ak, schlägt sich nieder, wenn man eine starke Lösung des Chlorids mit Picolin vermischt, in Gestalt einer käsigen Masse; aber aus einer verdünnten Lösung setzt es sich allmälig in sternförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber mehr in warmem. Siedender Alkohol löst ziemlich viel auf und das Salz setzt sich daraus, je nach dem ungleich langsamen Erkalten, in Prismen oder in federähnlichen Krystallen ab. Durch Kochen mit Wasser entwickelt sich daraus Picolin, wobei ein weisses Pulver abgeschieden wird. Das

trockne Salz verliert beim Erhitzen ebenfalls Picolin.

Picolinammonium-Quecksilberchlorid, $pic\text{Am}\bar{\text{Cl}} + \text{Hg}\bar{\text{Cl}}$, bildet sich aus dem vorhergehenden Salze, wenn man es mit Salzsäure sättigt, ist aber nicht weiter untersucht worden.

Schwefelsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{S}}$, ist ein zerfliessliches Salz, welches jedoch krystallisirt erhalten werden kann, wenn man während der Concentrirung verhindert, dass es nicht sauer werden kann, dadurch, dass man von Zeit zu Zeit ein wenig Picolin hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit so dick wie ein Oel ist, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse von tafelförmigen Krystallen. Es zerfliesst in der Luft und fängt bald an einen Stich ins Braune zu bekommen. In Alkohol ist es auflöslich, aber es schiesst nicht aus einer in der Wärme gesättigten Lösung an. In Aether ist es unauflöslich. Durch Verdunsten und Eintrocknen verwandelt es sich in zweifachsaures Salz $= pic\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{S}}^2 + 2\dot{\bar{\text{H}}}$, worin der Wassergehalt 9,42 Procent beträgt.

Salpetersaures Picolinammoniumoxyd, $pic\dot{\text{A}}\text{m}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{N}}}$, bildet nach dem Eintrocknen eine weisse, krystallinische Masse, welche sublimirt werden kann.

Oxalsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\bar{\text{C}}}$, wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit Picolin übersättigt und die Flüssigkeit im Exsiccator über ungelöschtem Kalk verdunstet. Es schiesst aus einer sehr concentrirten Flüssigkeit in kurzen, sternförmig zusammen gewachsenen Prismen an, und die Mutterlauge erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen Masse. Es ist sehr leicht auflöslich, sowohl in Wasser als auch in wasserfreiem Alkohol. Bei $+ 100^0$ gibt es

reichlich Picolin ab, und zerfliesst zu einem dicken Liquidum, welches allmälig nadelförmige Krystalle absetzt.

Das Picolin absorbirt Chlorgas und setzt zuerst farblose Krystalle ab, welche Picolinchlorammonium zu sein scheinen, aber die Masse wird dann bald dick und braun, worauf sie zu einer harzähnlichen Substanz erstarrt. Setzt man sie unter Wasser noch einer weiteren Einwirkung von Chlor aus, und wird das Liquidum dann destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallisirter Körper über, und, nachdem das Wasser überdestillirt ist, erhält man noch ein Sublimat. Diese Producte wurden nicht untersucht.

Wird Picolin mit gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss vermischt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher eine röthliche Farbe hat, und welcher sich nach einigen Stunden zu einem röthlichen Oele ansammelt. Dieser Körper hat keine basischen Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether.

Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht löst Picolin ohne alle Farbe auf, und wird die Lösung erwärmt, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas oder salpetrige Säure, aber sehr schwierig. Wird die Flüssigkeit nach einer längeren Einwirkung in der Wärme bis auf einen geringeren Rückstand verdunstet, so schiessen daraus grosse rhombische Blätter an, welche ein Picolinsalz sind, deren Säure aber unbekannt ist. Kali entwickelt daraus Picolin, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt, aber sie setzt beim Verdunsten kein pikrinsalpetersaures Kali ab.

Thialdin. Liebig und Wöhler[1]) haben eine neue schwe-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXI, 1.

felhaltige Basis entdeckt, welche sie *Thialdin* nennen, zusammengezogen aus *θεῖον*, Schwefel, und Aldehyd, dem Körper, woraus sie gebildet wird.

Das Thialdin wird auf folgende Weise bereitet: Aldehydammoniak, welches von dem Aether und Alkohol, die bei der Bereitung angewandt werden, wohl befreit worden ist, wird in seiner 12 bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst und die Lösung mit kaustischem Ammoniak vermischt, so dass von diesem 10 bis 15 Tropfen auf jede Unze der Lösung kommen. Dann wird ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, welches davon absorbirt wird. Nach einer gewissen Zeit, z. B. nach ½ Stunde und darüber, fängt die Flüssigkeit an sich weiss zu trüben und Krystalle abzusetzen, welche denen von Campher nicht unähnlich sind, und diese sind das Thialdin. Nach 4 bis 5 Stunden hat ihre Bildung aufgehört und die Flüssigkeit ist dann klar. Man unterbricht die Operation und nimmt die Krystalle auf ein Filtrum, worauf sie durch Auswaschen mit Wasser von aus der Lösung anhängendem Schwefelammonium befreit und dann zwischen Papier ausgepresst werden, da dieser Körper so flüchtig ist, dass sie nicht ohne grossen Verlust in der Wärme getrocknet werden können.

Um sie regelmässig angeschossen zu erhalten, löst man sie in Aether auf, vermischt die Lösung mit ⅓ ihres Volums Alkohol, um das Verdunsten der Lösung weniger rasch zu machen, und lässt sie in einem etwas hohen, lose bedeckten Gefässe bei gewöhnlicher Lufttemperatur freiwillig verdunsten. Das Thialdin schiesst dann in sehr grossen, farblosen, regelmässig ausgebildeten, rhombischen Tafeln an.

Wenn die Verdunstung dann so weit vorgeschritten ist, dass die noch übrige Flüssigkeit gerade die Krystalle bedeckt, so wird sie abgegossen und die Krystalle zwischen mehrfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, um sie dadurch von Aether und Alkohol zu befreien.

Die abgegossene Flüssigkeit gibt noch mehr Krystalle, die aber noch etwas gelblich sind, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge übrig, welche Schwefelammonium enthält.

Bei der Bereitung des Thialdins erhält man zuweilen, statt der Krystalle, ein farbloses, schweres stinkendes Oel. Die Umstände, unter welchen dieses stattfindet, sind nicht ausgemittelt worden. Man giesst dann so genau wie möglich die Flüssigkeit von dem Oel ab und vermischt dieses mit seinem halben Volum Aether, worin es sich sogleich auflöst. Diese Lösung wird in einer Flasche mit concentrirter Salzsäure vermischt, die Flasche verschlossen und gut durchgeschüttelt, wobei sie zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrt, welche Thialdinchlorammonium sind. Man legt den Brei auf ein Filtrum und wäscht das Salz mit Aether ab, um einen abgeschiedenen öläbnlichen Körper zu entfernen. Um daraus Thialdin zu erhalten, wird das Salz in einem passenden Gefäss mit starkem kaustischen Ammoniak befeuchtet, wodurch es sich zersetzt; das Thialdin wird frei und aus der Masse mit lauwarmem Aether aufgelöst, worauf man es aus diesem mit den schon angeführten Vorsichtsmaasregeln erhalten kann.

Das Thialdin bildet glänzende, farblose Krystalle, deren Form der von natürlichen Gypskrystallen ähnlich ist, und welche das Licht stark brechen. Es

hat einen eigenthümlichen, aromatischen, später unangenehm werdenden Geruch. Ueber den Geschmack ist nichts angeführt worden. Es schmilzt leicht und hat seinen Erstarrungspunkt bei + 42°, dabei eine krystallisirte Masse bildend. Es ist flüchtig und verdunstet in der Luft allmälig ohne Rückstand. Ein Krystall, welcher in der Nähe einer schlecht schliessenden Salzsäureflasche liegt, umgibt sich bald mit einem Ueberzug von feinen Krystallen, welche Thialdinchlorammonium sind. Es kann mit Wasser überdestillirt werden, aber für sich lässt es sich nicht unverändert destilliren. Ein Theil davon geht in Gestalt eines Oels über, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. In der Retorte bleibt eine syrupdicke, braune, schwefelhaltigere Masse zurück. Diese beiden Producte sind nicht untersucht worden. Das Thialdin ist wenig in Wasser löslich; leicht löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Pulverförmiges Thialdin condensirt, wenn man es unter einer Glocke neben ein Gefäss mit Aether stellt, das Aethergas, so dass es eine Lösung bildet. Diese Lösungen zeigen keine alkalische Reaction.

Das Thialdin besteht nach den Analysen aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	12	44,151
Wasserstoff	26	7,946
Stickstoff	2	8,574
Schwefel	4	39,329.

Atomgewicht = 2041,74. $NH^3 + 2\ C^6 H^{10} S^2$ = *tld* Ak. Aus 3 Atomen Aldehydammoniak und 6 Atomen Schwefelwasserstoff werden 1 Atom Thialdin, 2 Atome Schwefelammonium und 6 Atome Wasser gebildet, ohne dass sich freier Schwefel abscheidet.

Diese Basis stellt das merkwürdige Beispiel von

Ammoniak dar, gepaart mit einem Sulfuretum; dieses Sulfuretum findet sich in dem Knoblauchöl; es ist das Bisulfuretum vom Allyl. Dies ist merkwürdig auch aus dem Grunde, weil wir eine andere analoge Basis haben, das Thiosinamin, welches von mit Rhodanallyl gepaartem Ammoniak ausgemacht wird. Diese Ansicht ist Liebig und Wöhler entgangen, welche anstatt dessen die Vermuthung aussprachen, dass Schwefelammonium das eigentliche Alkalische in dem Thialdin sein könne.

Das Thialdin gibt lösliche und krystallisirende Salze mit Säuren. Ueber den Geschmack derselben ist nichts angegeben worden. Sie lösen sich auch in Alkohol, mehr in der Wärme als in der Kälte, aber sie sind in Aether unauflöslich. Nur zwei davon sind untersucht worden.

Thialdinchlorammonium, *tld* AmCl, wird leicht durch unmittelbare Vereinigung der Base mit verdünnter Salzsäure erhalten. Wendet man dazu ein Thialdin an, welches nicht aus Aether angeschossen ist, so erhält man eine trübe und übel riechende Lösung, woraus jedoch der riechende Körper durch Schütteln mit Aether ausgezogen, und die Lösung klar wird. Nach dem Verdunsten schiesst das Salz in grossen, farblosen, glänzenden, durchsichtigen Prismen an, welche zuweilen zolllang auswachsen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in kaltem Alkohol, und in beiden löst es sich in grösserer Menge in der Wärme auf, worauf es beim Erkalten aus beiden wieder anschiesst. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe wird es zersetzt, ohne zu schmelzen; dabei sublimirt sich Chlorammonium, und der Paarling bringt einen gasförmigen, stinkenden Körper hervor, welcher sich entzünden lässt und

mit einer leuchtenden, rusenden Flamme verbrennt. Dieser ist nicht weiter untersucht worden. Auch das Doppelsalz mit Platinchlorid ist nicht hervorgebracht worden.

Salpetersaures Thialdinammoniumoxyd, $\mathit{tld}\dot{A}m\stackrel{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$, wird durch Auflösen der Base in der verdünnten Säure erhalten, oder durch Schütteln der Lösung derselben in Aether mit mässig starker Salpetersäure, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche mit Aether ausgewaschen werden. Nach dem Auflösen in Wasser und Verdunsten schiesst es beim Erkalten in feinen weissen Nadeln an. Es ist etwas leichter löslich, als das vorhergehende Salz, und gleichwie dieses aus Alkohol krystallisirbar. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dann zersetzt.

Lässt man Thialdin in einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat liegen, so nimmt es eine Portion von diesem auf und wird ölähnlich, ungefähr ähnlich dem, welches zuweilen bei der Bereitung erhalten wird. Dieser ölähnliche Körper scheint eine Verbindung von Thialdin mit Schwefelammonium zu sein, und er wird davon auf ähnliche Weise, wie bei diesem Oel angeführt worden ist, befreit.

Das Thialdin scheint, so weit man aus den darüber angestellten Versuchen schliessen kann, sich mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd und Platinchlorid zu vereinigen, aber diese Verbindungen, welche sich niederschlagen, haben keinen langen Bestand, indem sich der Schwefelgehalt des Paarlings mit dem Metall vereinigt.

Verwandlungen des Thialdins. Wird Thialdin oder die Salze desselben mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, so bildet

sich Schwefelsilber unter Entwickelung eines gasförmigen Körpers, welcher den Geruch und die Eigenschaften überhaupt von Aldehyd hat, welches bekanntlich über + 22° gasförmig ist.

Wird das Thialdin mit einer Lösung von Quecksilbercyanid behandelt, so entsteht ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von dem Salze mit Thialdinammoniak. Kocht man das Gemische in einer Retorte, so bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, und über der Flüssigkeit in der Retorte, so wie auch im Halse derselben, setzen sich feine Krystallnadeln ab, welche sehr flüchtig sind, sich nicht in Wasser auflösen, aber von Alkohol und von Aether aufgenommen werden. Sie scheinen ein Thialdin zu sein, worin der Schwefelgehalt gegen Cyan ausgewechselt ist (d. h. Cyanallyl enthaltend), aber sie sind nicht weiter untersucht worden.

Das Verhalten des Thialdins zu Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, um den Schwefel gegen Sauerstoff auszuwechseln, scheint nicht untersucht worden zu sein, gleichwie auch nicht das Verhalten zu Chlorblei oder Chlorquecksilber, um den Schwefel gegen Chlor auszuwechseln.

Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat gibt das Thialdin Leukolin, welches überdestillirt, während Schwefelkalium in der Retorte zurückbleibt.

Selenaldin. Eine ähnliche Base, worin Selen die Stelle des Schwefels vertritt, ist ebenfalls von Liebig und Wöhler entdeckt und zugleich mit der vorhergehenden beschrieben worden. Sie wird auf die Weise bereitet, dass man Seleneisen, FeSe, in einen Gasentwickelungs-Apparat legt, Wasser darauf giesst, und einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat leitet, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben

worden ist. Dann setzt man Schwefelsäure hinzu und leitet das sich dadurch entwickelnde Selenwasserstoffgas in eine mässig starke Lösung von Aldehydammoniak in einem so eingerichteten Apparate, dass das durchgehende Gas nicht in die Luft ausströmt, sondern dass es über Kalihydrat streicht, welches das giftige Selenwasserstoffgas absorbirt. In der Lösung tritt dann nach einer Weile eine Trübung ein, und bald darauf setzt sich das Selenaldin in Krystallen ab. Sobald die Bildung derselben aufgehört hat, leitet man von Neuem Wasserstoffgas durch den Apparat, bis alles Selenwasserstoffgas dadurch verdrängt worden ist. Hat dieses stattgefunden, so wird die Gasentwickelungsflasche und das Rohr mit dem Kalihydrat abgebunden, und durch die Flasche mit dem Selenaldin gekochtes und wieder erkaltetes Wasser geleitet, bis alles Selenammonium weggeführt worden ist, welches sonst, sobald es von der Luft getroffen wird, sich roth trübt und Selen absetzt. Nachdem das Selenaldin auf diese Weise gewaschen worden ist, legt man es auf ein Filtrum, presst es nach dem Abtropfen aus und trocknet es im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Das Selenaldin, so wie es sich aus der Flüssigkeit absetzt, bildet kleine farblose Krystalle, welche wahrscheinlich mit dem Thialdin isomorph sind. In der Luft wird es sogleich gelb. Es hat einen schwachen unangenehmen Geruch. In Wasser ist es etwas auflöslich, und es muss daher nicht zu lange gewaschen werden. Die Lösung trübt sich an der Luft und setzt einen orangegelben Körper ab. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und es wird auch in diesen Lösungen durch Berührung mit der Luft auf dieselbe Weise zersetzt.

Das Selenaldin wurde nicht analysirt, was vielleicht auch wegen seiner grossen Veränderlichkeit eine vergebliche Arbeit gewesen wäre, aber es lässt sich doch voraussehen, dass es aus 1 Aequivalent Ammoniak, gepaart mit 2 Atomen von dem Bisulfuretum des Allyls besteht.

Das Selenaldin hat so kurzen Bestand, dass seine Geschichte fast nur von seinen Verwandlungs-Erscheinungen ausgemacht wird. Es vereinigt sich leicht mit Salzsäure, und aus dieser Lösung wird es wieder durch Alkali krystallinisch gefällt, aber die Lösung kann nicht verdunstet werden, ohne dass sich nicht der orangegelbe Körper bilde.

Wird eine Lösung von Selenaldin in Aether oder in Alkohol im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt derselbe orangegelbe Körper zurück, und die Schwefelsäure enthält dann Ammoniak. Er bildet sich auch, wenn Selenaldin für sich erhitzt wird, oder wenn man es mit Wasser kocht.

Dieser orangegelbe Körper ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen mit Wasser zu einer rothgelben Masse, welche nach dem Erkalten noch lange Zeit weich bleibt. Bei der trocknen Destillation wird er verkohlt, während ein höchst stinkendes selenhaltiges Oel überdestillirt.

Ein Telluraldin hervorzubringen glückte nicht.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

Soubeiran [1]) hat einige Vergleichungen zwischen Fruchtzucker (Jahresb. 1844, S. 374) und Traubenzucker angestellt. Diese Versuche legen dar, dass diese Zuckerarten isomerisch sind, und dass Fruchtzucker eine amorphe Modification des Traubenzuckers ist, welche eingetrocknet werden kann, ohne anzu-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX 327.

schiessen und ohne ihre Natur zu verändern. Lässt man ihn aber sehr lange Zeit, z. B. ein paar Monate lang, in Gestalt eines sehr concentrirten Syrups stehen, so schiesst er daraus als Traubenzucker an, und er behält dann dessen Natur, was am besten aus dem von Mitscherlich dargelegten und jetzt schon allgemein bekannten Einfluss beider Zuckerarten auf polarisirtes Licht erkannt wird.

Soubeiran beweist, dass beide aus $C^{24}H^{48}O^{24}$ bestehen, dass aber der Traubenzucker, wenn er anschiesst, sich mit 4 Atomen Krystallwasser vereinigt, so dass er dann $C^{24}H^{56}O^{28}$ zu sein scheine, (aus starkem Alkohol schiesst der Traubenzucker ohne dieses Wasser an). Er hat die Verbindungen dieser Zuckerarten mit Bleioxyd, Kalkerde, Baryterde und Kochsalz analysirt, und hat gefunden, dass beide Modificationen die Verbindungen von gleicher Zusammensetzung hervorbringen.

Die *Bleioxydverbindungen* wurden dadurch erhalten, dass er 20 Grammen Zucker, 400 Grammen Wasser, 35 Grammen Bleizucker und 25 Grammen kaustisches Ammoniak vermischte. In welcher Art die Vermischung auch geschah, ob die Lösung des Zuckers mit Ammoniak versetzt und dann das Bleioxydsalz hineingetropft, oder ob der Zucker zu dem Gemisch von dem Ammoniak mit dem Bleisalze gesetzt wurde, so war das Resultat stets dasselbe; die wasserfreie Verbindung enthielt 74 bis 75 Procent Bleioxyd, und auf den Grund dieses Resultats erklärt er Peligot's Versuche (Jahresb. 1840, S. 440) für unrichtig, nach denen der Bleioxydgehalt 66,4 Proc. sein sollte. Damit fällt dann auch gänzlich die dort angeführte Speculation Peligot's über die Zusammensetzung des Traubenzuckers weg. Soubeiran analysirte

die Bleioxydverbindungen von beiden Zuckerarten und fand sie aus 8 $\dot{P}b$ + $C^{24}H^{48}O^{24}$ zusammengesetzt, und der Fruchtzucker hatte nach der Abscheidung durch Schwefelwasserstoff noch seine frühere Natur. Im Allgemeinen fand er, dass ihn keine Basis, nicht einmal Kali, wenn sie damit verbunden wurde, in Traubenzucker verwandelte.

Die *Kalkverbindung* ist im Allgemeinen schwierig hervorzubringen, weil besonders der Traubenzucker so leicht dadurch verwandelt wird. Soubeiran schüttelte den Zucker kalt mit Kalkmilch im Ueberschuss, filtrirte dann sogleich und sättigte darauf den überschüssig aufgelösten Kalk mit einer Lösung von Zucker. Dann wurde die Kalkverbindung daraus mit Alkohol niedergeschlagen, welcher den Ueberschuss von Zucker aufgelöst zurückhielt, und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Die Kalkverbindung dieser beiden Zuckerarten entsprach der Formel 4$\dot{C}a$ + $C^{24}H^{48}O^{24}$, mit dem Unterschied, dass sie dieser Zusammensetzung mit Hinzufügung von 4 Atomen Wasser entsprach, wenn sie ein paar Tage lang im luftleeren Raume getrocknet worden war, dass sie aber, wenn man sie in diesem längere Zeit stehen liess, variirende Resultate gab, deren Ursache sich darin begründet zeigte, dass ungleiche Quantitäten von dem chemisch gebundenen Wasser weggegangen waren, und dass, wenn das Trocknen im luftleeren Raume so lange fortgesetzt wurde, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfand, die angeführte Formel erhalten wurde.

Die *Barytverbindungen* wurden auf dieselbe Weise hervorgebracht. Sie halten das Wasser noch hartnäckiger zurück, so dass die Gewichtsverminderung

im luftleeren Raum erst nach 3 Monaten beendigt war. Sie bestanden aus $3\dot{B}a + C^{24}H^{48}O^{24}$.

Die *Kochsalzverbindung* von dem Fruchtzucker bedurfte lange Zeit, ehe sie krystallisirte, und aus den angeschossenen Krystallen konnte kein Fruchtzucker wieder erhalten werden, indem dieser dabei in Traubenzucker übergegangen war.

Das im luftleeren Raume kurze Zeit getrocknete Salz bestand aus $NaCl + C^{24}H^{48}O^{24} + \dot{H}$. Nach dem Trocknen bei + 130°, oder nachdem es längere Zeit im luftleeren Raume gelegen hatte, war es wasserfrei.

Diese Versuche haben ein grosses Interesse, weil sie einen Begriff von dem Atomgewicht des Zuckers geben, welches durch die oben erwähnten Versuche von Peligot so verwirrt worden war.

Wenn Soubeiran hier das Atom des Zuckers zu $C^{24}H^{48}O^{24}$ annimmt, welches sich mit 8, 4 und 3 Atomen Basis vereinigt, so scheint dies ungefähr dasselbe zu sein, wie wenn man das Atom der Schwefelsäure zu S^4O^{12} annimmt und sich dieses mit 4, 3 und 2 Atomen Kali vereinigen lässt. Die Hauptsache ist, dass die relativen Zahlen richtig sind. Kommt man dann zur Philosophie über Thatsachen, so können die Meinungen getheilt sein, und die Ansichten auf ungleicher individueller Auffassung beruhen. Für mich ist es nach den angeführten Thatsachen ziemlich deutlich, dass das Atom des Traubenzuckers und Fruchtzuckers $= C^6H^{12}O^6$ ist, und dass, wenn wir Y $C^6H^{12}O^6$ bedeuten lassen, der aus dem Wasser angeschossene Traubenzucker $\dot{H} + Y$ ist, die Kalkverbindung $= \dot{C}a + Y$, die Barytverbindung $= 2\dot{B}aY + \dot{B}aY^2$, die Bleioxydverbindung $\dot{P}b^2Y$, und die Kochsalzverbin-

dung = NaCl + 4Y. Dadurch verschwindet die ungewöhnliche Verdoppelung der Basenatome und wir kommen auf lauter gewöhnliche Verbindungs-Verhältnisse.

Aus Mitscherlich's Versuchen ist es bekannt, dass die erste Einwirkung der Hefe auf aufgelösten Rohrzucker, $C^6H^{10}O^5$, darin besteht, dass sie ihn in Traubenzucker verwandelt, welcher $C^6H^{12}O^6$ ist, und dass dieser dann durch die darauf folgende Wirkung in Kohlensäure und in Alkohol getheilt wird. Dubrunfault[1]) hat angegeben, dass wenn man ein Gemisch von Zuckerlösung mit Hefe bis zu + 55° erhitzt, der Rohrzucker in Fruchtzucker verwandelt wird, ohne dass er nachher in Gährung geräth, und dass dieselbe Hefe angewandt werden kann, um anderen Rohrzucker in Fruchtzucker zu verwandeln. Sie hat ihr Vermögen verloren, die Weingährung zu erregen, aber die Eigenschaft behalten, die Milchsäure-Gährung hervorzurufen. Dieses Factum ist sehr merkwürdig, wenn es richtig beobachtet ist.

Zucker-Probe. Peligot[2]) hat folgende Prüfung des Rohrzuckers angegeben, wenn er mit Traubenzucker oder Fruchtzucker verfälscht worden ist, was zuweilen stattfinden soll. Diese beiden letzten Zuckerarten sind nicht in dem Rohrzucker aus Zuckerrohr und Runkelrüben enthalten.

Die Probe gründet sich auf den Umstand, dass Traubenzucker-Kalk und Fruchtzucker-Kalk durch Aufkochen zerstört und in glycinsauren und apoglycinsauren Kalk verwandelt werden, worin also die Kalkerde neutralisirt wird, worauf der übrig geblie-

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVIII, 102.
2) Comptes rend. XXII, 936.

bene unveränderte Rohrzucker-Kalk allein noch übrig ist, dessen Kalkgehalt mit titrirter Schwefelsäure bestimmt werden kann. Man reibt 1 Theil Zucker, 1 Th. Kalihydrat und 7½ Th. Wasser 10 Minuten lang zusammen, filtrirt und misst die durchgegangene Lösung. Man nimmt dann davon einen genau abgemessenen Theil, verdünnt ihn mit 30 Theilen Wasser, färbt ihn mit ein wenig Lackmustinctur und prüft ihn mit der titrirten Schwefelsäure. Darauf erhitzt man einen eben so grossen Theil von der Lösung im Wasserbade, erhält ihn einige Minuten lang nahe bei + 100° und prüft ihn auf dieselbe Weise. Der Kalkgehalt, welcher dann noch zu sättigen vorhanden ist, gehört dem Rohrzucker-Kalk an, dessen Zusammensetzung Peligot = $3\dot{C}a + 2C^{12}H^{22}O^{11}$ aufstellt. Aus der verbrauchten Säure findet man dann, wie viel von dieser Verbindung in der Lösung enthalten war, und danach wird der Gehalt an Rohrzucker auf die ganze Probe berechnet. Die Wichtigkeit dieser Prüfung beruht darauf, ob und wie oft diese Verfälschung stattfindet.

Verbindung von Zucker mit Salpetersäure.

In Bezug auf die Versuche, welche weiter unten über das Verhalten des Lignins zu einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure angeführt werden sollen, hat L. Svanberg[1]) untersucht, wie sich der Rohrzucker verhält, wenn man ihn mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt. Der Zucker wurde aufgelöst, und darauf beim Eintropfen der Lösung in so viel Wasser, dass sie sich nicht sehr erhitzen konnte, in Gestalt einer Gallert wieder abgeschieden, welche sich

1) Öfvers. af. K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 51.

nicht in Wasser auflöste und nach dem Auswaschen der Säure langsam zu einer halbdurchsichtigen, im Bruch glasähnlichen Masse eintrocknete, welche dabei etwas nach salpetriger Säure roch, was aber nach dem völligen Trocknen nicht mehr stattfand. Dieses Product hat keine eigentliche Aehnlichkeit mit Braconnot's Xyloidin. Der Zucker hatte an Gewicht zugenommen, und wenn die trockne Masse an einem Punkt angezündet wurde, so verbrannte sie nicht augenblicklich, sondern fuhr fort Stück für Stück mit einer Art von Verpuffung zu verbrennen.

Krystallisation des Mannazuckers.

L. L. Bonaparte hat gefunden, dass mit Alkohol gereinigter Mannazucker aus Wasser in grösseren, regelmässigen Krystallen anschiesst, und diese Beobachtung hat Ruspini [1]) veranlasst, folgende Methode zur Krystallisirung desselben im Grossen anzuwenden: Er löst 6 Pfund Manna in Sortis in 3 Pfund Wasser auf, welches innig mit Eiweiss vermischt worden ist, kocht die Lösung auf und filtrirt sie durch ein wollenes Seihtuch. Die Masse erstarrt beim Erkalten und ist dann blassbraun. Man zerrührt sie nun, wobei sie einen dicken, Honig ähnlichen Brei bildet, aus dem die braune Mutterlauge gut ausgepresst wird. Der Kuchen wird darauf mit seiner ungefähr gleichen Gewichtsmenge Wasser zerrührt und noch einmal ausgepresst. Der Rückstand wird in einer angemessenen Menge siedenden Wassers aufgelöst, die Lösung durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt und siedend in ein Verdunstungsgefäss filtrirt, worin man sie dann verdunstet, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet. Darauf lässt man sie langsam erkalten, wobei der Mannazucker in rechtwinkligen, vollkomm-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 116.

nen farblosen und durchsichtigen Prismen daraus anschiesst.

Aus den Mutterlaugen kann durch Einkochen ein gefärbter Mannazucker erhalten werden, den man dann nach demselben Verfahren reinigt.

Ruspini hat gefunden, dass der so gereinigte Mannazucker dieselbe purgirende Wirkung hat, wie die rohe Manna, nicht schwächer, aber auch nicht stärker.

Dalpiaz hat Ruspini's Reinigungsprocess der Manna geprüft und gefunden, dass er vollkommen glückt.

Mannazucker in Triticum repens.

Völcker [1]) hat gefunden, dass der nadelförmig krystallisirte Körper, welcher sich zuweilen in bedeutender Menge aus dem Extract von Triticum repens absetzt, Mannazucker ist. Er fand nicht nur die chemischen Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung desselben damit identisch.

Stärke.

Krocker [2]) hat den Stärkegehalt im Getreide und in Kartoffeln zu bestimmen gesucht. Er hat gefunden, dass, wie auch schon Mitscherlich dargethan hatte, kein Zucker darin enthalten ist, sondern dass der bei Analysen erhaltene Traubenzucker bei den analytischen Processen aus Stärke hervorgebracht worden ist. Zieht man Waizenmehl, welches sonst am meisten Zucker gibt, mit Kalkwasser aus, und erhitzt die Flüssigkeit, nachdem mit Kohlensäuregas der Kalk-Ueberschuss gesättigt worden ist, bis zur Coagulirung des Albumins und filtrirt, so erhält man Gummi in dem Rückstande, ohne Spur von Zucker.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 380.
2) Das. LVIII 212.

Er verwandelt dann in der fein geriebenen Masse die Stärke durch Digestion mit einer geringen Quantität verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker, bis eine Probe von dem Liquidum durch Jod nicht mehr blau oder gefärbt wird, verdunstet es auf ein geringeres Volum, nimmt den Ueberschuss an Schwefelsäure durch neutrales weinsaures Kali, welches im geringen Ueberschuss zugesetzt wird, weg, und lässt die Masse mit sehr frischer Hefe in Will's und Fresenius' Apparat (Jahresb. 1845, S. 261) gähren. Nach beendigter Gährung zeigte der Gewichtsverlust des Apparats die Quantität von weggegangener Kohlensäure an, nach welcher der Stärkegehalt berechnet wird. Da auch die Hefe Kohlensäure liefert, so wird jedes Mal eine besondere Gegenprobe auf die Quantität von Kohlensäure gemacht, welche eine gleiche Gewichtsmenge von derselben Hefe liefert, und welche Kohlensäure dann abgezogen wird. Ich will hier einige seiner Resultate anführen und verweise in Betreff der übrigen auf die Abhandlung.

Getreideart.	Stärkegehalt. 1	2	Stickstoffhaltige Körper.
Waizenmehl	65,21	66,16	19,16
Roggenmehl	61,26	60,56	11,94
Rispenhafer	37,93	36,90	18,00
Gerste	38,62	37,99	17,81
Gerstenmehl	64,63	64,18	—
Buchwaizen	43,80	44,45	9,96
Buchwaizenmehl	65,05	—	6,89
Mais	65,88	66.80	14,68
Maismehl	77,74	—	13,66
Reis	85,78	86,63	7,40
Bohnen	37,71	37,79	28,54
Erbsen	38,81	38,70	28,22

Kartoffeln verschiedener Art:			
Blaue, gewachs. bei Giessen	23,20	22,80	2,37
Weisse	18,14	17,98	2,49
Weisse	16,48	16,09	—

Der Unterschied bei den Kartoffeln lag in dem ungleichen Wassergehalt, welcher in den stärkeärmeren grösser war.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile wurden nach Horsford's angeführten Stickstoffbestimmungen berechnet.

Inulin.

Woskresensky[1]) hat das Inulin analysirt. Bekanntlich hatten die Analysen dieses stärkeartigen Körpers so unbestimmte Resultate gegeben, dass man über die genaue Zusammensetzung unsicher blieb. Er bereitete es aus der Cichorienwurzel, indem er sie eine kurze Zeit mit Wasser kochte und darauf die heiss filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von Bleizucker fällte, um fremde Stoffe abzuscheiden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und bis zu einer Haut verdunstet, worauf sich beim Erkalten das Inulin pulverförmig absetzte. Es wurde wieder in wenig Wasser aufgelöst und daraus durch Alkohol niedergeschlagen in Gestalt eines feinen, weissen, stärkeähnlichen Pulvers, welches bei + 120° getrocknet und dann analysirt wurde mit folgenden Resultaten:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,373	52,159	24	52,409
Wasserstoff	6,886	6,849	38	6,893
Sauerstoff	40,741	40,698	14	40,698

= $C^{24}H^{38}O^{14}$. Dieses Resultat weicht von dem aller anderen Analysen mit einem grösseren Gehalt an

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 309.

Kohlenstoff und Wasserstoff ab, und besonders dadurch, dass es nicht weniger als 5 Aequivalente Wasserstoff mehr angibt, als erforderlich wäre, um mit dem Sauerstoffgehalt Wasser zu bilden.

Aus Dahlienwurzeln bekam er kein reines Inulin, aber ziemlich reines aus der Wurzel von Leontodon Taraxacum. Aber dieses gab bei der Analyse nicht mehr als 49,594 Proc. Kohlenstoff auf 6,865 Proc. Wasserstoff.

Er fand, dass sich eine Lösung von Inulin so rasch verändert, dass nach der Auflösung und einer 1½ stündigen warmen Digestion durch Alkohol nur noch ein sehr geringer Theil von dem aufgelösten Inulin wieder abgeschieden wird. Die Lösung liess einen süssschmeckenden, gummiähnlichen Rückstand zurück.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich Inulin in Fruchtzucker verwandelt, worin das Verhältniss von Sauerstoff zum Wasserstoff wie im Wasser ist, scheint nach dieser Analyse unerklärlich, wofern nicht Sauerstoff dabei aus der Luft aufgenommen wird, um den Ueberschuss an Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, was wohl leicht zu erforschen gewesen wäre. Jedenfalls sind wir durch die angeführte Analyse der richtigen Zusammensetzung des Inulins um kein Haarbreit näher gekommen, was auch Woskresensky eingesehen hat.

Gummi arabicum mit concentrirter Salpetersäure.

L. Svanberg [1]) hat gefunden, dass Gummi arabicum, wenn man es als Pulver mit einem Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure reibt, zu einer Gallert aufquillt, welche, wenn man sie zu vielem Wasser mischt,

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 52.

das verwandelte Gummi in weissen Flocken absetzt, nach dem Waschen und Trocknen ein weisses Pulver bildend, welches 69 Proc. mehr an Gewicht beträgt als das angewandte Gummi. Setzt man es der Luft aus, so vermindert sich sein Gewicht, bis zuletzt die Gewichts-Zunahme nur noch 56 Procent beträgt. Es verbrennt, wie Xyloidin, mit einer Art Verpuffung, aber es ist verschieden sowohl vom Xyloidin als auch von der mit Zucker hervorgebrachten Salpetersäure-Verbindung.

Pflanzenschleim in der Rinde der Ulme, Linde und im Leinsamen.

Braconnot[1]) hat den schleimigen Körper in der Rinde von der Ulme und Linde, so wie in den Samen von Lein und Plantago Psyllium verglichen und ihn aus allen als übereinstimmend dargestellt. Man scheidet ihn am leichtesten auf die Weise ab, dass man ihn mit Wasser auszieht, die Lösung durch Leinwand filtrirt und den schleimigen Körper daraus mit einem Gemisch von Chlorcalcium und Kalihydrat ausfällt (was auch recht gut mit Kalkwasser glückt) wobei er sich mit Kalkerde verbunden abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Schleim-Kalk ausgewaschen, dann mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt und der Schleim durch Waschen mit Alkohol von Salzsäure und von Chlorcalcium befreit. Er ist nach dem Trocknen nicht in siedendem Wasser auflöslich, so dass er kaum darin aufquillt. Aber in kaltem Wasser quillt er bedeutend auf und bildet damit nach 24 Stunden eine Gallerte. Durch Digestion mit verdünnter Säure oder Kalihydrat verwandelt er sich in einen in Wasser löslichen, gummiähnlichen Körper. Braconnot schlägt vor, diesen Körper *Linin* zu nennen, ein Name, welcher schon

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 347.

für einen krystallisirenden Körper im Lein angewandt worden ist. Es scheint kein Grund vorhanden zu sein, diesem Schleim einen eigenthümlichen Namen zu geben, da er sicher von derselben Art ist, wie im Traganth, in den Kernen der Quitten u.s.w. Braconnot glaubt, dass er Stickstoff enthalte, was wohl schwerlich der Fall sein dürfte.

Wird die Ulme durch Abschneiden der Zweige verwundet, so fliesst öfters ein Saft aus, welcher aussen an dem Baume gelatinirt, und worin ein huminartiger Körper gebildet wird, welcher veranlasst hat, eine der Huminsäuren Ulmin oder Ulminsäure zu nennen. Das Gelatinirende in dieser Ausschwitzung ist jedoch nicht unveränderter Pflanzenschleim; er löst sich in siedendem Wasser und die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Von dem unveränderten Ulmenschleim unterscheidet er sich dadurch, dass er durch Alaun coagulirt wird, was nicht mit dem ursprünglichen stattfindet.

Pektin. John [1]) hat eine ausführliche Monographie über das Pektin mitgetheilt, zum Theil gegründet auf eigne Versuche, welche jedoch mehr eine technische Bedeutung haben. Er glaubt zu der Annahme Veranlassung zu haben, dass das Pektin eine Verbindung von Pflanzenschleim mit einem eigenthümlichen Körper sei, welcher sich leicht verändere und die Ursache des Gelatinirens sei. Er verwandele sich in Berührung mit der Luft, so wie auch bei der Weingährung pektinhaltiger Fruchtsäfte in Huminsäure. Die Versuche gaben jedoch keinen hinreichenden Grund zu dieser veränderten Ansicht.

Emulsin. Robiquet entdeckte 1838 einen eigenthümlichen

1) Archiv d. Pharm. XLV, 24. 129.

stickstoffhaltigen Körper in den Mandeln und nannte ihn Synaptas (Jahresb. 1840, S. 471); dieser Körper bekam nachher den Namen Emulsin. Er ist nun Gegenstand einer Untersuchung von Ortloff[1]) gewesen, welcher dieselbe mit vieler Sorgfalt ausgeführt zu haben scheint.

Er bereitet es auf folgende Weise: Die Mandeln werden zerstossen und durch Auspressen möglichst vollständig von fettem Oel befreit. Dann wird 1 Pfund von der ausgepressten Masse mit 3 Pfund Wasser vermischt und damit zu einem gleichförmigen Brei angerührt, den man in einen Glascylinder bringt und darin lose bedeckt an einem Orte stehen lässt, wo die Temperatur nicht unter + 19° und nicht über + 25° geht. Nach einigen Tagen geht das Gemische in eine saure Gährung über, wobei sich das Liquidum mit einer dicken, hautartigen Schicht von coagulirtem Albumin bedeckt, was nach 5—7 Tagen vor sich gegangen ist. Längere Zeit darf man die Masse nicht stehen lassen. Man filtrirt sie nun, und drückt den Rüchstand aus. Die klare Flüssigkeit wird ungefähr mit einem gleichen Volum 82 procentigem Alkohol vermischt, oder mit so viel davon, dass eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Alkohol getrübt wird. Das Emulsin bildet dann einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher durch Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit wird. Die ausgepresste Masse gibt, wenn man sie noch einmal mit halb so viel Wasser behandelt und dieses nach 24 Stunden wieder auspresst, noch ein wenig Emulsin, wenn man diese Flüssigkeit mit der vorher von dem Emulsin abfiltrirten Alkoholflüssigkeit vermischt. Das Emulsin wird

1) Archiv d. Pharm. XLV, 24. 129.

im luftleeren Raume oder in einer nicht + 36⁰ übersteigenden Temperatur getrocknet. Darauf löst man es wieder in Wasser auf, indem man es 24 Stunden lang mit dem Wasser stehen lässt, und während der Zeit häufig umschüttelt. Der Zweck dabei ist, phosphorsauren Kalk darin absetzen zu lassen, welcher damit ausgefällt worden war und welcher nun unaufgelöst bleibt. Ein Theil davon geht mit in die Lösung über, unsicher, ob er sich mit dem Emulsin in chemischer Verbindung befindet, oder ob die Mandeln freie Phosphorsäure enthalten, so dass sich saure phosphorsaure Kalkerde mit dem Emulsin in Wasser auflöst. Darauf wird es wieder mit Alkohol ausgefällt und getrocknet. Ortloff bekam aus 1 Pfund ausgepresster Mandeln bei der ersten Fällung mit Alkohol ungefähr 3 Drachmen Emulsin.

Das Emulsin ist in trockner Form schwach röthlich grau oder röthlich gelb, gummiähnlich, leicht zerbrechliche, scharfkantige Stücke bildend. In dünnen Stücken ist es hornähnlich durchscheinend. Aussen ist es glas- bis fettglänzend, aber auf den Bruchflächen ist es matt. Es hat einen süsslichen Geruch aber keinen Geschmack. Das Pulver ist weiss oder röthlich weiss. Beim Erhitzen bläht es sich sehr wenig auf, riecht nach angebranntem Horn und wird verkohlt. Der Dampf davon bläut ein geröthetes Lackmuspapier. Die zurückgebliebene Kohle ist schwierig zu verbrennen, und sie lässt eine geringe weisse geschmolzene Masse zurück, welche phosphorsaure (oder metaphosphorsaure) Kalkerde ist. Es löst sich langsam in Wasser auf, aber es ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Die Lösung in Wasser ist etwas opalisirend, riecht süsslich, ist aber geschmacklos. Sie wird durch Alkohol gefällt, aber der Nie-

derschlag löst sich wieder auf, wenn man mehr Wasser hinzusetzt. Wird die Lösung erhitzt, so trübt sie sich weit unter ihrem Siedepunkte und beim Aufkochen fällt das Emulsin in coagulirtem Zustande daraus nieder. Das coagulirte ist nachher fast unauflöslich in Wasser, und es hat dann ganz sein katalysirendes Vermögen auf Amygdalin verloren.

Die Lösung des Emulsins in kaltem Wasser röthet schwach Lackmuspapier (vermuthlich in Folge eines Gehalts an saurer phosphorsaurer Kalkerde). Sie lässt sich 2 bis 3 Wochen lang aufbewahren ohne die katalytische Kraft zu verlieren, aber nach 4 bis 6 Wochen fängt es an zu faulen, wobei jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff hervorgebracht wird, die katalytische Kraft jedoch verloren geht.

Ortloff analysirte das Emulsin und fand es, nach Abrechnung der vorher bestimmten Quantität der Asche, bei 4 mit einander recht gut übereinstimmenden Analysen nach einer Mittelzahl zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	27,873	7	27,832
Wasserstoff	5,430	16	5,233
Stickstoff	9,273	2	9,279
Sauerstoff	57,422	11	57,656.

Diese Berechnung gründet sich nur auf die analytischen Zahlen, und wahrscheinlich ist die Anzahl der einfachen Atome 2, 3 bis 4 Mal so gross. Sie ist von Ludwig gemacht worden Ortloff selbst hat seine Analyse zu $C^{10}H^{25}N^{2}O^{16}$ berechnet. welche Formel den Wasserstoff zu einem Bruch von 1 Aequivalent enthält und nur $\frac{2}{3}$ so viel Stickstoff voraussetzt, als die Analyse gegeben hat. Der grosse Sauerstoffgehalt ist ungewöhnlich, und im Uebrigen weicht

das Resultat ganz von der Analogie mit Protein-Verbindungen ab. Wir haben bereits schon zwei Analysen vom Emulsin, die eine von Thomson und Richardson (Jahresb. 1841, S. 429) und die andere von Dumas und Cahours (Jahresb. 1844, S. 585), nach denen die Zusammensetzung des Emulsins ganz mit der des Albumins übereinstimmt. Ortloff schreibt diese Abweichung dem Umstande zu, dass diese Chemiker das Albumin der Mandeln, aber nicht das Emulsin analysirt haben.

Das Verhalten des Emulsins zu Säuren und Alkalien weicht ebenfalls von dem des Albumins in sehr vielen Stücken ab. In aufgelöster Form wird es nicht durch unorganische Säuren gefällt, aber wohl durch Galläpfelgerbsäure. In trockner Form wird es von Säuren und den Hydraten der Alkalien leicht aufgelöst.

Eine Lösung des nicht coagulirten Emulsins wird durch kohlensaures Alkali getrübt und in weissen Flocken daraus abgeschieden, welche sich im überschüssigen kohlensauren Alkali wieder auflösen. Durch Barytwasser und Kalkwasser wird es gelatinös gefällt und darauf nicht in einem hinzugefügten Ueberschuss wieder aufgelöst. Eben so wird es durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällt. Durch Chlorkalium, Kochsalz, Chlormagnesium und Kaliumeisencyanür wird es dagegen nicht gefällt. Alaun gibt einen flockigen Niederschlag, welcher sich wieder auflöst, wenn Alaun im Ueberschuss hinzukommt.

Mit Eisenchlorid gibt es einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Chlorids wieder auflöslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd geben schleimige Fällungen, welche in einem Ueberschuss der Metallsalze wieder auflöslich sind.

Zinnchlorür gibt einen weissen, flockigen, im Ueberschuss davon nicht löslichen Niederschlag; dasselbe findet mit essigsaurem Blei statt. Aber diese Niederschläge lösen sich leicht in Salpetersäure auf. Der Niederschlag mit Bleioxyd behält einen Theil des Vermögens, Amygdalin in Bittermandelöl zu verwandeln.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Silberoxyd und durch die Chloride von Quecksilber, Platin und Gold werden weisse Niederschläge gebildet, die sich in Salpetersäure auflösen, aber nicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

Wird das Emulsin mit Kalihydrat gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und das Emulsin wird zerstört. Dasselbe geschieht durch Kochen mit Barytwasser; der Rest des Emulsins wird dabei unlöslich, und Ortloff glaubt, dass Thomson's und Richardson's Angabe, nach welcher dabei ein lösliches Barytsalz von einer neuen Säure gebildet werde, welche sie Emulsinsäure nennen, sehr problematisch sei.

Ortloff fand nicht Robiquet's Angabe bestätigt, nach welcher sich eine Lösung von Emulsin durch Jod stark rosenroth färben sollte. Er konnte nicht die geringste Veränderung der Farbe erkennen.

Aus dem nun Angeführten sieht man ein, dass Robiquet's Bereitungsmethode des Emulsins, welche darin besteht, dass man die aus Mandeln durch lauwarmes Wasser erhaltene Lösung zuerst mit Essigsäure vermischt und dann mit Bleizucker fällt, weder alles Emulsin noch dieses völlig frei von Albumin geben kann, da das Albumin aus einer sauren Lösung nicht vollständig durch das Bleisalz ausgefällt wird.

Ortloff hat Liebig's und Wöhler's Angabe bestätigt, dass das Emulsin nicht mehr Amygdalin in Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure verwandelt,

als was in Gestalt von Oel von der Flüssigkeit aufgelöst erhalten werden kann. Wird aber die Flüssigkeit in einem gelinden Wärmegrade erhalten, worin das Bittermandelöl abdunsten kann, so verwandelt sich das Amygdalin völlig in jenes, und man kann mehrere Male nach einander neue Portionen Amygdalin zusetzen, um sie auf dieselbe Weise zu verwandeln; zuletzt, wenn die Flüssigkeit concentrirter geworden ist, kann man das Emulsin unverändert in Quantität und Eigenschaften ausfällen. Dagegen fand er nicht Simon's Angabe bestätigt, nach welcher das aus der Lösung von Mandeln abgeschiedene Albumin dieses Vermögen besitzt.

Lignin und Cellulose.

Man hat angefangen, dem Körper den Namen Cellulose zu geben, aus welchem die Zellen der Pflanzen gebildet sind, und welcher mit den darin eingeschlossenen incrustirenden Stoffen das Holz der Pflanzen ausmacht. Cellulose mag, gleichwie Zellgewebe ein passender Name sein, wenn es sich um die Form handelt, in welcher der chemisch eigenthümliche Körper in der Natur vorkommt, aber er eignet sich nicht als Name für die Materie, aus sehr vielen Gründen. Ich will daher vorschlagen, dass man für diesen eigenthümlichen Körper lieber *Lignin* als chemischen Namen allgemein anwenden möge. An einen bestimmten Namen knüpfen sich auch gewöhnlich bestimmtere Begriffe.

Aber von welcher Art ist die Zusammensetzung des Lignins? Unleugbar haben wir Payen (Jahresb. 1840, S. 468) die ersten ordentlichen Begriffe über diesen Körper zu danken, indem er die darin abgelagerten Stoffe von verschiedenartiger Zusammensetzung mit und ohne Stickstoffgehalt, richtig von dem Lignin, welches sie einhüllt, abschied. Nach einer Mittelzahl

von vielen Versuchen schloss Payen, dass das Lignin nach der Formel $C^{24} H^{40} O^{20}$ zusammengesetzt sei, also eben so wie die Stärke, von der es dann eine isomerische Modification sein würde.

v. Baumhauer, aufmerksamer auf die ungleiche Natur der Stoffe, mit denen die Zellen erfüllt sind, und welche Payen zu einem einzigen zusammengeworfen hatte, den er matiére incrustante nannte, und der nach der chemischen Formel $C^{35} H^{48} O^{20}$ zusammengesetzt sein sollte, legte dann dar, dass sie von mehreren Pflanzenstoffen ausgemacht werden, welche zum Ausziehen die Anwendung verschiedener Reagentien nach einander erfordern, und glaubte, dass es ihm geglückt sei, das Perispermium von Phytelephas macrocorpa (Jahresb. 1845, S. 461, 1846, S. 585) von diesen Stoffen befreit und dadurch den Prototyp für das im reinen Zustande erhalten zu haben, was wir Lignin nennen, zusammengesetzt nach der Formel $C^{24} H^{42} O^{21}$, welche sich von der von Payen um 1 Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff mehr unterscheidet. v. Baumhauer's Resultat stimmt im Uebrigen mit mehreren von den vielen Analysen Payen's überein, aus denen dieser sein Resultat als Mittelzahl herleitete. Inzwischen sieht man aus der grossen Anzahl von Analysen, welche zur Erforschung der Zusammensetzung des Lignins angestellt worden sind, ein, dass es keineswegs so leicht ist, dasselbe in einem solchen Grade von Reinheit zu erhalten, dass man sich auf die Richtigkeit der für die empirische Zusammensetzung aufgestellten Formel verlassen könnte. Vielleicht bieten Baumwolle und Leinwand die Stoffe dar, welche sich am besten eignen, um das Lignin in seiner grössten Reinheit zu erhalten, und vielleicht geben deren Ana-

lyse entscheidende Bestätigung oder ein berichtigendes Resultat.

Wiewohl das Lignin überall durch das ganze Pflanzenreich wahrscheinlich von einerlei Art und gleich zusammengesetzt ist, so zeigen doch die Analysen harter Pflanzenstoffe, die man von allem sogenannten Incrustirenden zu befreien gesucht hat, Variationen in den Bestandtheilen von der Formel, welche all zu gross sind, um bei dem gegenwärtigen Stande der analytischen Kunst als Beobachtungsfehler angesehen werden zu können. Entweder bringt die Natur für verschiedene Pflanzenarten ungleiche Ligninarten hervor, welche nach verschiedenen Formeln zusammengesetzt sind, was jedoch, wenn wir uns an die grosse Einfachheit erinnern, welche sich in allen diesen Verhältnissen zeigt, vielleicht weniger wahrscheinlich ist, oder auch kann sich das Lignin chemisch mit manchen andern Stoffen von ähnlicher Natur, z. B. mit Amylon (Jahresb. 1845, S. 457), vereinigen, welche in dieser Verbindung gemeinschaftlich den Reagentien widerstehen. Vielleicht kann das Lignin mit noch anderen Stoffen ähnliche gepaarte Verbindungen eingehen. Die Frage ist keineswegs leicht zu entscheiden.

E. H. v. Baumhauer[1]) hat vom Lignin ein Verwandlungs-Product mit Schwefelsäure hervorgebracht, welches in Zukunft zur Erkennung des Lignins dürfte dienen können. Er raspelte sogenanntes vegetabilisches Elfenbein sehr fein, zog es dann zuerst mit kaltem und darauf mit siedendem Wasser aus, und liess es wieder trocken werden. Darauf wurde es mit einem erkalteten Gemisch von 2 Theilen concen-

1) Scheikund. Onderzoek. III, 261.

trirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser übergossen und damit in einem Mörser gerieben, bis es sich in eine Gallert verwandelt hatte. Diese wurde dann in einem Glastrichter filtrirt, dessen Röhre mit zerstossenem Glas gefüllt war, wobei das, was durchging, tropfenweise in eine grössere Menge Wasser fiel. Darin schlug sich ein flockiger Körper nieder, welcher auf ein Filtrum genommen und zur Entfernung von freier Säure mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Darauf wurde er nach einander mit siedendem Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether behandelt, und zuletzt in einem Luftstrom bei + 140° getrocknet und dann analysirt. Er gab nach einer Mittelzahl von drei sehr nahe mit einander übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,88	48	43,84
Wasserstoff	6,25	82	6,23
Sauerstoff	49,87	41	49,93.

Zwei Atome Lignin machen 48C + 84H + 42O aus; durch die Behandlung mit der Schwefelsäure ist also aus diesen beiden Atomen 1 Atom Wasser abgeschieden und dadurch ein neuer Körper entstanden, der sich in Schwefelsäure auflöst und daraus durch Wasser wieder ausgefällt wird. Ist aber dieser neue Körper als nur ein einziger Stoff zu betrachten, oder ist er eine Verbindung von zweien? z. B. aus;

1 Atom Lignin	= 24C + 42H + 21O
2 Atome Amylon	= 24C + 40H + 20O
	= 48C + 82H + 41O.

Darüber gaben die Versuche keine Aufklärung.

Aus der sauren mit Wasser gefällten Flüssigkeit fällte Alkohol eine neue Portion von demselben Kör-

per, welcher bei der Analyse dasselbe Resultat gab, und welcher nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser unlöslich war.

Geraspelte Caffebohnen, nachdem sie mit Wasser, Essigsäure, Alkohol und Aether nach einander ausgezogen worden waren, und darauf nach derselben Art behandelt wurden, gaben denselben Körper von gleicher Zusammensetzung.

v. Baumhauer macht dabei auf ein hartes Perispermium in dem Samen von Alströmeria aurea und von Iris cruciata aufmerksam, welches von Mulder bei seinen letzten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Pflanzenschleims (Jahresb. 1847, S. 609) analysirt und mit diesem isomerisch gefunden wurde, nämlich $C^{24}H^{38}O^{19}$.

Mulder hat zu Baumhauer's Abhandlung die Vermuthung hinzugefügt, dass $C^{24}H^{38}O^{19}$ die Grundverbindung in dem hornartigen Lignin sei, sowohl in diesen Samen, als auch in dem von Phytelephas und von Caffe, und dass sie durch Hinzufügung von 2 Atomen Wasser den Körper hervorbringt, welchen wir Lignin nennen. Dieses darf jedoch nicht so verstanden werden, als wäre das Lignin $= C^{24}H^{38}O^{19} + 2\dot{H}$, sondern es sind die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in die Zusammensetzung eingetreten, und folglich ist das Lignin eine selbstständige Verbindung.

In Bezug auf das angeführte Verwandlungsproduct von Lignin bemerkt von Baumhauer, dass es auch durch stärkere Schwefelsäure gebildet werde. Ohne Zusatz von Wasser bildet sich dann nach wenigen Augenblicken eine durchsichtige Gallerte, welche aber in kurzer Zeit purpurroth, dann braun und hu-

minartig wird. Mit einem Gemisch von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Th. Wasser findet die zerstörende Verwandlung erst nach ½ Stunde statt, aber mit dem vorhin angeführten Gemisch geschieht sie erst nach einigen Tagen, wenn man nicht die Masse erwärmt.

Der aus der Säure mit Wasser oder Alkohol ausgefällte Körper löst sich nach dem Trocknen in Schwefelsäure wieder auf und scheidet sich durch Wasser von Neuem daraus ab. Wasser fällt ihn nicht ganz aus, und der Rest wird nicht durch Sättigen der Säure mit Ammoniak niedergeschlagen. Starke Salpetersäure löst ihn ohne Entwickelung von Gas auf, ganz so wie Stärke, in der Wärme wird die Säure zerstört und Oxalsäure hervorgebracht. Starke Salzsäure löst ihn ebenfalls auf aber schwierig, und er wird darauf nicht durch Ammoniak niedergeschlagen. Von Ammoniak wird er nicht aufgelöst. In starker Kalilauge quillt er auf und löst sich dann beim Verdünnen mit Wasser darin auf. Beim Sättigen des Kali's mit Essigsäure fällt der grösste Theil wieder nieder, aber aus der Flüssigkeit scheidet Alkohol etwas mehr ab. Weder Kupfer noch Silbersalz trübte die Lösung in Schwefelsäure.

Schacht [1]) hat ganz denselben Körper durch Behandlung von Baumwolle mit einem Gemisch von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser hervorgebracht. Die Baumwolle verwandelt sich dabei durch Reiben in eine klare Gallert, ähnlich dem steifesten Tragentschleim, welcher, wenn man die Berührung ¼ Stunde lang fortdauern lässt, immer dünnflüssiger wird. Er schied sie darauf von der Schwefelsäure direct mit Alkohol ab, und wusch sie

2) Archiv d. Pharm. XLVII, 457.

dann mit Wasser, so lange dieses noch eine Spur Schwefelsäure aufnahm. Schacht's Beschreibung dieses Körpers stimmt in allen Beziehungen mit der angeführten von v. Baumhauer überein, aber er bemerkte eine Eigenschaft, welche diesem entgangen ist, nämlich die, dass dieser Körper durch Jod dunkelblau wird, wie Stärke. Aber Wasser zog das Jod daraus allmälig mit gelber Farbe aus. Dies ist nämlich ganz das von Hartig (Jahresb. 1847, S. 613) bemerkte Verhalten der Cellulose, welches sich nach der oben angeführten Vermuthung über das Verwandlungs-Product, als zusammengesetzt aus Lignin und Amylon, sehr gut erklären lässt. Jodstärke löst sich in Wasser mit blauer Farbe, nachdem alle Säure entfernt worden ist, aber dieser Körper verliert, wenn die Säure entfernt ist, das Jod, weil das Amylon von dem Lignin in Gestalt einer unlöslichen Verbindung zurückgehalten wird. Dadurch klärt es sich dann auch auf, weshalb Lignin, oder das Zellgewebe, nicht eher eine Stärke-Reaction zeigt, als bis starke Schwefelsäure hinzugekommen ist, weil erst durch die Einwirkung derselben das Amylon entsteht.

Als eine weitere Bestätigung dieser Ansicht kann hinzugefügt werden, dass die Baumwolle, d. h. Lignin, durch eine längere Einwirkung der Schwefelsäure völlig zuerst in Dextrin und darauf in Traubenzucker verwandelt wird.

Mulder [2]) hat die Analysen von mehreren Körpern mitgetheilt, welche den festen Theilen des Pflanzengerüstes angehören, und welche von den Stoffen, welche mit Reagentien ausgezogen werden können, befreit worden waren.

---

1) Scheikund. Onderzoek. III, 235.

Die ***Spiralzellen*** in der Mamillaria pusilla wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	50,49	50,25
Wasserstoff	6,10	6,10
Sauerstoff	43,41	43,65.

Das ***Mark*** des Fliederbaums bestand aus

Kohlenstoff	49,17	49,40
Wasserstoff	5,97	6,05
Sauerstoff	44,86	44,55.

Das ***Mark*** von Phytolacca decandra:

Kohlenstoff	46,19	46,57
Wasserstoff	6,04	5,98
Sauerstoff	47,77	47,45.

Das ***Zellgewebe in Bastgefässen***:

Kohlenstoff	47,02	46,93	46,32
Wasserstoff	6,18	6,05	6,01
Sauerstoff	46,80	47,02	47,67.

Die ***Cuticula mit der Epidermis*** von Agave americana:

Kohlenstoff	63,51	63,28
Wasserstoff	8,82	8,89
Stickstoff / Sauerstoff	37,67	37,83.

Die ***Stacheln*** von Cirsium triacantha:

Kohlenstoff	49,44
Wasserstoff	5,99
Sauerstoff	44,67.

Der ***Kork*** von Quercus suber:

Kohlenstoff	65,52
Wasserstoff	7,97
Sauerstoff	26,51.

Diese Resultate sind rein empirische, wie sie es wohl noch lange bleiben dürften, ehe man sie unter eine rationellere Ansicht wird bringen können, welche

wahrscheinlich erst durch eine genauere Bekanntschaft mit den Producten ihrer Verwandlungen zu erforschen sein wird.

Mulder glaubt in Folge seiner Versuche, dass Pectin oder Pectinsäure nicht unter den Zellgewebe-Stoffen im Holz vorkomme, und er führt einige Reactionen mit Schwefelsäure an, welche auszuweisen scheinen, dass Cuticula und Kork nicht von einerlei Körper ausgemacht werden.

Lignin mit concentrirter Salpetersäure. Ein anderes Verwandlungs-Product vom Lignin hat in Europa ein sehr grosses Aufsehen erregt. Schönbein machte im Anfange des Jahrs 1846 die Entdeckung, dass Baumwolle, wenn man sie mit einem Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure behandelt, in einigen wenigen Minuten eine höchst merkwürdige Veränderung erleidet. Sie bekommt beim Einlegen ein gallertähnliches Ansehen, ohne dass sich dabei die geringste Spur von Gas entwickelt. Ein bis zwei Minuten reichen zu ihrer Verwandlung hin. Dann wird die Säure abgegossen und ausgepresst, die Baumwolle mit Wasser gut ausgewaschen, bis dieses nicht mehr eine saure Reaction annimmt, und darauf in einer Temperatur getrocknet, welche nicht $+ 100^0$ übersteigt. Sie hat dann ihr ursprüngliches Ansehen behalten, lässt sich kämmen und spinnen, wie vorher, aber sie ist nun doch nicht mehr Baumwolle, sondern ein Körper von ganz anderer Natur. Mit einem brennenden Körper berührt, brennt sie augenblicklich mit einem lebhaften Feuer ab, ohne Rauch und ohne Rückstand. Sie kann selbst durch einen starken Schlag entzündet werden, wiewohl dies nicht immer glückt.

Schönbein machte sogleich Versuche, sie an-

statt Schiesspulver für Schiessgewehre mit Percussionsschloss anzuwenden, und er fand bei vergleichenden Versuchen mit gewöhnlichem Schiesspulver, dass dieses Product dieselbe Triebkraft hat, wie eine 3 bis 4 Mal so grosse Gewichtsmenge von dem besten Schiesspulver. Er nannte es daher *Schiessbaumwolle*. Er stellte damit öffentliche Schiessversuche in Basel an, wobei die Theilnehmer an den Versuchen nicht wenig überrascht wurden zu sehen, wie er das Gewehr mit einem nicht sehr grossen Baumwollen-Pfropfen lud und damit einen eben so kräftig wirkenden Schuss hervorbrachte, wie mit einer völligen Ladung von Jagd-Schiesspulver, wobei der Schuss keinen Rauch gab, und das Gewehr sich vollkommen rein erhielt. Die einfache und rasche Bereitung, so wie die starke Wirkung der Schiesswolle in Schussgewehren erregte bei ihm die Idee, seine Entdeckung als eine mögliche Quelle von Gewinn zu benutzen, daher er die Bereitungsmethode geheim hielt. Inzwischen verbreiteten die Zeitungen über seine Versuche Nachrichten in allen Ländern, welche theils mit Zweifeln und theils mit Bewunderung aufgenommen wurden. Es war jedoch nicht schwierig einzusehen, dass hier eine Verbindung mit Salpetersäure in Betracht kam, deren wir bereits schon mehrere kannten, z. B. Braconnot's Xyloidin, gepaarte Salpetersäuren und ihre Salze, wie Pikrinsalpetersäure, ungeachtet die Zeitungs-Artikel vorspiegelten, dass die Schiesswolle durch den Einfluss von Ozon erhalten werden solle. Nicht lange nachher fand Böttger in Frankfurt am Main die Bereitungsmethode auf, und machte mit Schönbein gemeinschaftliche Sache, den Regierungen Europa's die Anwendung der neuen Triebkraft für den Kriegs-Gebrauch anzubieten, ge-

gen ziemlich hoch berechnete Honorare für die Mittheilung der Bereitungsmethode. Dadurch wurde ein Bestreben erregt, ein Geheimniss, welches von so wichtiger Art zu sein schien, ohne eine Abgabe zu erfahren, und schon im October 1846 zeigte Otto in Braunschweig an, dass die Schiesswolle erhalten werde, wenn man reine und trockne Baumwolle eine Minute lang in Salpetersäure liegen lässt, welche nicht mehr als 1 Atom Wasser enthält, was nun in den Zeitungen bekannt gemacht wurde.

Da die Bereitung dieser Säure ihre Umwege erfordert, so sah fast jeder ein, dass ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine etwas wasserhaltigere Salpetersäure in $\dot{H}\dddot{\bar{N}}$ verwandeln werde, und die ersten Versuche damit glückten gewöhnlich sogleich. Schon nach einem Monat, nachdem Otto's Angabe bekannt geworden war, fand sich kaum noch eine etwas grössere Stadt, wo nicht von der Privat-Industrie die Schiesswolle für Jagdgewehre zum Kauf ausgeboten wurde, und in der That ist niemals eine chemische Entdeckung ein so allgemeiner Gesprächs-Gegenstand während der letzten Monate von 1846 gewesen, wie Schönbein's Schiesswolle. Da nun der Entdecker und sein Theilhaber dadurch die Vortheile verloren, welche sie sich für die Mittheilung der Bereitungsmethode der Schiesswolle ausbedungen hatten, so erkannte ihnen der deutsche Bundestag eine grössere Geldsumme als Belohnung für die Entdeckung zu, um sie dadurch schadlos zu halten, worauf Schönbein die Mittheilung machte, dass er sie mit einem Gemisch von 1 Theil starker, raucheuder Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht bereite.

Auch in Schweden sind von Mehreren Versuche über die Schiesswolle angestellt und der K. Acad. der Wissenschaften mitgetheilt worden. Ich zeigte[1]), dass das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure vor blosser Salpetersäure den grossen Vorzug hat, dass die Schiesswolle damit in Gefässen von Blei bereitet werden und dass man zum Einpacken und Umrühren der Masse einen Stab von Eisen anwenden kann, welcher darin gegen die Säure sogleich passiv wird, dass, wenn man das Gefäss von Blei mit einem Gefäss von Gusseisen umgibt, die Schiesswolle in demselben Gefässe, worin sie bereitet wird, von den Säuren ausgepresst werden kann, um diese zu einer neuen Bereitung anzuwenden, und dass also dabei nur der Theil davon verloren zu gehen braucht, welcher durch das Waschen entfernt wird. Ich wies ferner nach[2]), dass alle Körper, welche Lignin enthalten, dieselbe Verbindung hervorbringen, nachdem das Lignin von allen eingeschlossenen Stoffen befreit worden ist, von denen die Baumwolle nur geringe Spuren enthält, und ich schlug dann vor, die Verbindung, welche durch den Austausch einer grössern Anzahl von Wasseratomen gegen eine Atomenanzahl von wasserfreier Salpetersäure entstehen muss, ***salpetersaures Lignin*** oder, als mit einer technischen Bezeichnung, ***Ligninschiesspulver*** zu nennen. Ich erhielt dieselbe Verbindung aus Seilen von Hanf, selbst aus Leinwand, Sägespänen, welche jedoch nicht auf gewöhnlichen Wegen völlig von den sogenannten incrustirenden Stoffen befreit werden konnten, so dass sich die Säure dadurch dunkelbraun färbte, so wie

---

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 233.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 283.

aus Holz, welches durch Fäulniss zu Pulver zerfallen war, und welches zu diesem Zweck durch Ausziehen mit Säure und Kalihydrat von fremden Stoffen befreit wurde, welches aber doch in Folge von darin zurückgehaltener Huminsäure, deren Entfernung nicht glückte, die Säure brauner färbte. Das pulverförmige Praeparat zeigte sich jedoch richtig beschaffen und war ein gutes Material für Schiessgewehre. Sphagnum palustre gab, wenn es auf dieselbe Weise behandelt wurde, ein Skelett, welches ebenfalls ein gutes Präparat lieferte. Die angegebene Zeit von einer Minute zur Einwirkung der Säure mag für Baumwolle hinreichend sein, indem diese auf einmal durchdrungen werden kann, aber sie genügt nicht für Lignin von dichterer Zusammenfügung, z. B. für ein Gewebe von Baumwolle oder Leinen, und da die eingelegte Masse auf keine andere Weise durch die Berührung mit der concentrirten Säure verändert wird, so muss die Zeit je nach dem ungleichen Dichtigkeitszustande des Lignins bis zu einer und mehreren Stunden verlängert werden, wodurch das Praeparat immer vollkommner ausfällt. Das Ligninschiesspulver von einem faulen Weidenbaum, gebildet durch eine ½ stündige Berührung mit der Säure, brannte auf die Weise ab, dass Späne davon mit raketenähnlicher Bewegung umhergeworfen wurden, aber nachdem es 5 Stunden lang mit der Säure in Berührung gewesen war, brannte es augenblicklich mit einem geringen Knall ab.

Als ich die Rennflechte, Cladonia rangifera, worin Amylon das Skelett ist, anwandte, bekam ich, ungeachtet mehrerere Male wiederholter Eintränkungen in neue Säure, nichts anderes als Xyloidin, welches jedoch die Form des Skeletts behielt, welches aber

beim Abbrennen, gleichwie das Xyloidin, eine grosse Masse glühender Kohle zurückliess, die allmälig verglimmte. Die Samenkrone von Typha angustifolia wird beim Behandeln mit verdünntem Kalihydrat braun und gibt sehr viele Ulminsäure, welche nur langsam ausgezogen werden kann, so dass mehrere wiederholte Behandlungen mit Kali erfordert werden, ohne dass sie dennoch völlig weiss wird. Sie bildet dann mit Schwefelsäure und Salpetersäure ein Präparat, welches zwar eben so heftig, wie Ligninschiesspulver abbrennt, welches aber dabei viel Kohle zurücklässt, ganz so, wie wenn es ein Gemenge von Xyloidin und Ligninschiesspulver wäre, oder als sei es aus einer Verbindung von ähnlicher Natur enstanden, wie die von v. Baumhauer analysirte (S. 406). Aus allem diesen zeigt es sich, dass zwischen dem Xyloidin, dem Product von der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, und Ligninschiesspulver, dem Product von Lignin mit Salpetersäure, ein bestimmter Unterschied stattfindet.

Bei einem Versuche, in welchem das Ligninschiesspulver mit einer Lösung von Kalihydrat behandelt wurde, zeigte es sich, dass es sich darin auflöst, aber mit Zersetzung, so dass sich die Lösung zuerst gelb und darauf braun färbte. War die Kalilösung + 80° warm, so löste sich das Baumwolleschiesspulver mit einer solchen Wärme-Entwickelung auf, dass die Flüssigkeit in heftiges Sieden kam. Beim Sättigen mit Essigsäure schlug sich nichts daraus nieder, essigsaures Bleioxyd gab einen gelblichen Niederschlag, worin sich nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff ein Gehalt an Apoglucinsäure zeigte, aber auch an andern huminartigen Körpern. Die mit Bleizucker ausgefällte Flüssigkeit war gelb

und gab mit Bleiessig einen neuen Niederschlag, welcher grösstentheils von glucinsaurem Bleioxyd ausgemacht wurde. Die davon abfiltrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand liess beim Behandeln mit Alkohol Salpetersäure zurück, dessen Quantität aber weit geringer war, als nach der darin enthaltenen Salpetersäure hätte erhalten werden müssen, wonach es scheinen will, als würde ein guter Theil von der Salpetersäure beim Auflösen in Kali zersetzt. Die Flüssigkeit riecht dabei nicht nach Ammoniak, aber sie raucht, wenn man einen in Salzsäure getauchten Stöpsel darüber hält.

L. Svanberg stellte ein völlig gutes Ligninschiesspulver aus Werg dar, Mosander aus zerschnittenem Stroh [1]), und Baron Wrede [2]) zeigte ein ebenfalls vollkommenes Praeparat vor, welches in einer Lösung von 1 Atom getrocknetem Salpeter und 3 Atomen Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht hervorgebracht worden war.

L. Svanberg [3]) führte an, dass nach seinen Versuchen die Gewichts-Zunahme der Baumwolle bei dieser Verwandlung 70 Procent ausmache, aber Westerling und Staaf [4]) hatten sie zu 72,13 bis 72,67 Proc. gefunden, welche Zunahme sich nicht veränderte bei neuer Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Svanberg zog dann daraus den Schluss, dass wenn v. Baumhauer's Formel für das Lignin zu Grunde gelegt wird, in

---

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 290.
2) Das. p. 291.
3) Das. p. 322.
4) Das. p. 320.

$C^{24}H^{42}O^{21}$ entweder 4 Atome Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure ausgewechselt werden zu $C^{24}H^{34}O^{17} + 5\ddot{\ddot{N}}$, was eine Gewichtszunahme von 70,2 Proc. gibt, oder 3 Atome Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure, wonach die Gewichtszunahme 72,2 Proc. und die Formel $C^{24}H^{36}O^{18} + 5\ddot{\ddot{N}}$ wird. Svanberg [1]) hat jedoch späterhin dargelegt, dass man ungleiche Producte erhält, wenn die angewandte Salpetersäure roth und rauchend ist, oder wenn man sie vor der Vermischung mit Schwefelsäure von den niedrigeren Säurestufen durch Kochen befreit hat. Mit der vor der Vermischung mit Schwefelsäure rothen Säure, deren Farbe bei dem Vermischen verschwindet, steigt die Gewichtszunahme auf höchstens 72,8 Proc., aber mit der farblosen Säure auf 76,32 Proc., woraus Svanberg folgert, dass das Baumwolleschiesspulver je nach ungleichen Umständen bald bloss Salpetersäure, bald Salpetersäure und salpetrige Säure enthalte. Das letztere Gemenge wird vorzugsweise gebildet, und wenn man dann in die davon ausgepresste Säure neue Baumwolle einträukt, so erhält man eine Verbindung, deren Gewichtszunahme 76,32 Procent beträgt und welche nur Salpetersäure enthält. Er hat ferner gefunden, dass sich die Schiesswolle bei + 70° in starker Salpetersäure auflöst und dass, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt, sich eine weisse pulverförmige Verbindung daraus niederschlägt, welche weniger, als die ursprüngliche, explodirt, und dem durch Wasser ausgefällten Xyloidin völlig ähnlich ist. Die ausgefällte Verbindung scheint ebenfalls auch verschieden zu sein, je nach

---

1) Öfver. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 52.

dem das Aufgelöste nur Salpetersäure oder diese und daneben salpetrige Säure enthalten hatte.

Westerling und Staaf haben durch eine lange Reihe von wohl angestellten Versuchen ausgemittelt, dass sich die Schiesswolle nicht in einer Temperatur unter + 158° entzündet, dass aber die Entzündung zwischen + 158 und + 160° stattfindet.

Cavalli [1]) hatte durch vergleichende Versuche mit Kanonenschiesspulver und mit Schiesswolle in einem Wurfgeschütz, wie es zur Prüfung des Schiesspulvers auf der Aker-Pulvermühle angewandt wird, gefunden, dass die Wurfkraft der Schiesswolle in einem grösseren Verhältnisse steigt, als das angewandte Gewicht davon, so dass von 4, 6 und 8 Grammen der angewandten Schiesswolle die Wurfshöhen sich verhielten = 6,35 : 11,14 : 17,9. Bei einer mittleren Ladung zeigte sich die Wurfshöhe von Schiesswolle 4 Mal grösser als die von einem gleichen Gewicht Kanonenpulver.

Zantedeschi [2]) hat der Academie die Beobachtung mitgetheilt, dass die Schiesswolle beim Erhitzen stark negativ elektrisch wird, und dass dieses allmälig zunimmt, bis sie abbrennt. Einen Augenblick vorher ist der negativ elektrische Zustand sehr stark.

Nachdem ich nun diejenigen Erfahrungen über diese merkwürdige Verbindung angeführt habe, welche bei uns in Schweden gemacht worden sind, will ich anführen, was darüber in anderen Ländern bekannt geworden ist. Vor allen anderen zeichnen sich die von Pelouze darüber angestellten Versuche aus.

Derselbe hatte schon vor mehreren Jahren (Jah-

---

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhl. III, 321.
2) Das. IV, 5.

resb. 1840, S. 437) das Xyloidin analysirt und gezeigt, dass es Salpetersäure enthält $= C^{24}H^{32}O^{16} + 4\ddot{N}$, und dass Papier, wenn man es in höchst concentrirte Salpetersäure taucht, sich nach ein Paar Minuten in einen höchst brennbaren Körper verwandelt hat, welchen er mit Xyloidin als identisch betrachtete, und von dem er glaubte, dass er als Zünder in der Feuerwerkerei angewandt werden könne. Dies veranlasste ihn anzunehmen, dass die Schönbein'sche Schiesswolle nichts anderes als das wohl bekannte Xyloidin sei. Aber spätere darüber angestellte Versuche überzeugten ihn bald [1]), dass sie nicht identisch sind, was ihn veranlasste, die Schiesswolle *Pyroxyline* zu nennen, um sie in der Benennung von Xyloïdin zu unterscheiden. (Keiner von diesen Namen dürfte jedoch noch zulässig sein, nachdem es sich gezeigt hat, dass so viele Pflanzenstoffe die Eigenschaft besitzen, Wasser gegen Salpetersäure auszuwechseln, und ich vermuthe, dass man sie in der gewöhnlichen französischen und englischen Nomenclaturweise gegen Nitroamylin, Nitrolignin, Nitrosaccharin, Nitrogummin u. s. w. vertauschen wird).

Er fand, dass Stärke durch Vereinigung mit Salpetersäure im Maximum 38 Proc. an Gewicht zunahm, aber Lignin (Papier) bis zu 70 Procent. Bei einem späteren Versuche fand er [2]), dass 100 Theile bei $+ 104^{0}$ bis $+ 130^{0}$ getrockneter Baumwolle durch ihre Verwandlung in Schiesswolle 74 bis 76 Procent zunimmt. Durch sorgfältige und oft wiederholte Analysen fand er sie zusammengesetzt aus:

---

1) L'Institut, Nr. 672, p. 381.

2) Chem. Gaz. Nr. 103, p. 56.

	Gefunden im Minimum	im Maximum	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,2	25,8	24	25,40
Wasserstoff	2,9	3,2	34	2,99
Stickstoff	12,6	13,0	10	12,34
Sauerstoff	59,3	58,0	42	59,27

$= C^{24}H^{34}O^{17} + 5\ddot{\ddot{N}}$, d. h. gerade eine von den Formeln, welche Svanberg nach der Gewichtszunahme berechnet hat.

Nach Payen's Formel für das Lignin nimmt Pelouze die Zusammensetzung der Baumwolle zu $C^{24}H^{40}O^{20}$ an, woraus folgt, dass das Ligninschiesspulver daraus durch den Austausch von 3 Atomen Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure entsteht, und dass 100 Theile Baumwolle 74,9 Proc. an Gewicht zunehmen müssen. Dies scheint also eine völlige Garantie für die Richtigkeit der Formel zu sein. Aber wenn man den Gegenstand genauer überlegt, so scheint doch das Resultat nicht sicher zu sein. Ein Körper, der so leicht, wie dieser, rein erhalten werden kann, gibt bei mehreren Analysen in so geschickten Händen, wie die von Pelouze, keine solche Unterschiede wie $\frac{6}{10}$ Proc. Kohlenstoff, $\frac{3}{10}$ Proc. Wasserstoff und $\frac{4}{10}$ Proc. Stickstoff, sondern diese Ungleichheiten müssen in der Zusammensetzung selbst begründet sein. Pelouze hat nämlich in seinen verschiedenen Versuchen Praeparate analysirt, welche aus der salpetersauren und der salpetrigsauren Verbindung gemengt waren, wodurch die variirenden Resultate der Analysen veranlasst wurden. Für eine solche Kenntniss bleiben noch übrig 1) die Analyse der Baumwolle, um dadurch ihre Formel sicher zu entscheiden, d. h. ob die von Payen, $= C^{24}H^{40}O^{20}$, oder ob die von v. Baumhauer, $= C^{24}H^{42}O^{21}$

richtig ist. 2) die Analyse der Schiesswolle, hervorgebracht mit einer Säure, welche keine Spur von salpetriger Säure enthält, und 3) die Analyse von dem Praeparat, welches aus Schwefelsäure erhalten wird, in welcher man die möglich grösste Menge von salpetriger Säure condensirt hat, und welche also so wenig wie möglich vollkommene Salpetersäure enthält. Die oben angeführten Analysen zeigen jedenfalls, dass der Sauerstoffgehalt in dieser Verbindung hinreichend ist, um bei der Verbrennung keinen kohligen Rückstand übrig zu lassen. Andere Analysen, z. B. von Pettenkofer, Porret und Teschemacher, führe ich nicht an, weil sie offenbar sehr unrichtige Resultate gegeben haben.

In Betreff der chemischen Eigenschaften der Schiesswolle sind folgende Angaben von mehreren Chemikern gemacht worden.

Van Kerckhoff hat angegeben, dass die Schiesswolle nach seinen Versuchen, wenn man sie in einem Glasrohr im Oelbade erhitzt, bei + 131° explodirt, dass sie aber, wenn man sie sehr langsam bis zu + 150° erhitzt und dann in dieser Temperatur erhält, allmälig nitröse Dämpfe abgibt, und wenn man sie dann anzündet, wie Zunder verglimmt. Erhitzt man sie lange Zeit bis zu + 150° und darauf bis zu + 180°, so färbt sie sich gelb und lässt dann beim Verbrennen viel unverbrannte Kohle zurück. Diese Versuche scheinen also auszuweisen, dass sie bei einem Wärmegrade, welcher nicht hinreicht sie zu entzünden, auf die Salpetersäure zersetzend einwirkt, so dass diese ohne Entzündung zerstört und ausgetrieben wird. Die Beschaffenheit des Körpers, welcher bei + 150° zurückblieb, wurde nicht untersucht. Fordos und Gelis haben ausgemittelt, dass die Gase,

welche beim Verbrennen in einem eingeschlossenen Raume hervorgebracht werden, Cyanammonium enthalten, von dem man Spuren von Krystallen in den kaltem Leitungsrohr sieht, und werden die Gase in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so schlägt sich darin Cyansilber nieder. Die Gase sind im Uebrigen farblos, werden aber in Berührung mit Luft roth und zeigen dadurch einen Gehalt an Stickoxydgas an, dessen Quantität jedoch weit entfernt ist, dem Gehalt an Salpetersäure zu entsprechen. Dumas hat bemerkt, dass die erkalteten Gase sich bei ihrem Ausströmen in die Luft anzünden lassen und mit einer Flamme verbrennen, deren Farbe die Gegenwart eine Cyanverbindung ausweise. Dies erklärt ausserdem die Eigenschaft der Schiesswolle, bei ihrem augenblicklichen Abbrennen eine sehr leuchtende Flamme zu geben. Im Uebrigen hat man unter diesen Gasen Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickgas angegeben. Porret und Teschemacher geben unter den Verbrennungs-Producten selbst sublimirte, wasserfreie Oxalsäure (?) an. Die Schiesswolle ist unlöslich in Wasser, und sie verändert sich durchaus nicht durch den Einfluss desselben. Im feuchten Zustande lässt sie sich nicht entzünden, aber beim Trocknen wird sie wieder eben so gut erhalten. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls unlöslich. Dagegen hat Richier die Entdeckung gemacht, dass sie sich in essigsaurem Aethyloxyd und in essigsaurem Methyloxyd auflöst, und Pelouze bediente sich derselben, um damit die Reinheit der Schiesswolle zu prüfen, welche er zu seinen Analysen anwandte. Beim Verdunsten des Aethers bleibt sie pulverförmig zurück. Um sie in Pulver zu verwandeln, braucht man sie nur mit ein wenig von einer dieser Aetherarten zu

befeuchten und sie dann in einem Mörser zu reiben. Nach v. Kerckhoff löst sie sich in Schwefelsäure auf; ist diese Säure concentrirt und warm, so wird sie dabei mit starker Gasentwickelung zersetzt. Eine Säure von 1,68 specif. Gewicht löst sie in der Kälte unverändert auf, und selbst eine Säure von 1,46 specif. Gewicht löst sie, wiewohl viel langsamer auf. Dass sie von starker Salpetersäure bei + 70° aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder niedergeschlagen wird, wurde bereits angeführt.

Eine Angabe von Porret [1]) über diese Lösung hat sehr das Ansehen einer Uebereilung. Die Lösung wurde abgekühlt und völlig mit kohlensaurem Kali gesättigt, wobei sich die Flüssigkeit durch einen grauweissen Niederschlag verdickte, worin er deutlich viel Salpeter erkannte. Sie wurde mit Wasser verdünnt und der Salpeter durch Krystallisation abgeschieden, so weit dies geschehen konnte. Darauf wurde der Rückstand eingetrocknet, und da er glaubte, dass darin ein neues Alkali enthalten sei, welches er *Oxide of lignea* oder bloss *Lignea* nannte, so versuchte er dieses mit Alkohol oder Aether auszuziehen, was aber nicht glückte, weshalb er es in Wasser löste. Diese Lösung bläuete geröthetes Lackmuspapier, und daraus zieht er den Schluss, dass seine Lignea alkalische Eigenschaften besitze, ungeachtet er selbst angibt, dass die Lösung auch ein wenig kohlensaures Kali enthalten habe. Wurde hyponitrous Oxid, $\dddot{N}$, in diese Lösung eingeleitet, so fiel hyponitrite of Oxide of Lignea, oder regenerirte Schiesswolle nieder. Dieses letzte Factum ist von allen das einzige, welches berücksichtigt zu werden

1) Chemic. Gaz. Nr. 101, p. 28.

verdient, im Fall es richtig beobachtet worden ist, wenn auch dieser Niederschlag nichts anders als Xyloidin war.

Sie löst sich nicht in Ammoniak auf, wie lange man sie auch damit stehen lassen mag, und sehr langsam in kaltem Kalihydrat, aber leicht darin bei $+ 50^{0}$ bis $+ 60^{0}$, wie schon oben angeführt worden ist.

Schönbein hat seine Untersuchungen hauptsächlich auf die technische Anwendung der Schiesswolle ausgedehnt. Er taucht die gewaschene und ausgedrückte Schiesswolle in eine schwache Lösung von Salpeter, drückt sie dann schwach aus und trocknet sie. Der Salpeter vermehrt nicht die Triebkraft, aber er bewirkt, dass sich die Schiesswolle beim Laden besser zusammenpackt und sich schwieriger durch den Schlag entzündet. Seine Versuche wiesen folgende Vortheile der Schiesswolle nach: Sie wird nicht durch Wasser zerstört, verunreinigt nicht das Gewehr, welches sich bei 30 bis 40 dicht auf einander folgenden Schüssen gleich rein erhält, und das Gewehr wird nicht angegriffen. Der Schuss gibt keinen sichtbaren Rauch, was beim Kriegsgebrauch, besonders auf Schiffen und in Casematten von unschätzbarer Wichtigkeit ist. In Schiessgewehren und Wurfgeschützen entwickelt sie dieselbe Kraft, wenn man nur $\frac{1}{4}$ so viel davon an Gewicht, wie von Schiesspulver, anwendet, und beim Sprengen von Felsen bringt sie eine 6 bis 9 Mal so starke Wirkung hervor, wie ein gleiches Gewicht von Sprengschiesspulver. Bei den Versuchen, welche Schönbein mehrere Monate lang in England und in der Schweiz fortsetzte, sowohl mit Handgewehren, als auch mit Kanonen, Wurfgeschützen und beim Sprengen von Felsen, fand kein Unglücksfall statt.

Man hat inzwischen angegeben, dass eine solche Ueberladung mit Schiesswolle, wie man sie gewöhnlich mit Schiesspulver zum Probeschiessen macht, leicht das Schiessgewehr sprengt, was auch mit den oben angeführten Versuchen von Cavalli übereinstimmt, welche darlegen, dass die Triebkraft der Schiesswolle in einem bedeutend grösseren Verhältnisse steigt, wie die davon angewandte Quantität.

Ueber den Preis, zu welchem sie fabricirt werden kann, fehlen bis jetzt sichere Erfahrungen, und er kann nicht eher fest gestellt werden, als bis sie Gegenstand einer fabrikmässigen Bereitung geworden ist, mit aller der Wiederbenutzung der übrig gebliebenen Säure u. s. w., was bei der Fabrication im Grossen eine Hauptsache ist, aber bei der Bereitung im Kleinen selten in Frage kommt. Bei den gemachten Ueberschlägen sieht es jedoch aus, als stehe der Vortheil auch in dieser Beziehung auf der Seite der Schiesswolle.

Halide.

In dem fünften Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs, von dem ich hoffe, dass er noch im Laufe dieses Jahrs erscheinen wird, habe ich unter dem Namen *Halide* verschiedene Klassen von neutralen organischen Zusammensetzungsarten zusammengefasst, welche sich von andern dadurch auszeichnen, dass sie eine durch ein Oxyd völlig neutralisirte Säure enthalten, worin das Neutralisirende nicht Ammoniak ist. Diese Klasse von neutralen Sauerstoffverbindungen hat in allen ihren Abtheilungen die gemeinschaftliche Eigenschaft, dass wenn man die Säure darin an eine stärkere unorganische Base zu binden sucht, die Zersetzung nicht sogleich geschieht, wie in den wahren Salzen, sondern dass sie dazu eine gewisse Zeit und ausserdem die Mitwir-

kung von Wärme erfordert, und, dass, wenn sich dann die Säure mit der stärkeren Base vereinigt, der Körper, wodurch sie vorher neutralisirt war, eine Verwandlung erleidet, am gewöhnlichsten durch Incorporation von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, zu einem neuen Körper, der aber zwischen allen diesen Abtheilungen eine gewisse chemische Verwandtschaft zeigt, wie wir sie im Glycerin, dem Amylalkohol, Holzalkohol, Weinalkohol und Aceton finden. Aber zuweilen wird er auch zerstört, wobei er mehrere andere Körper hervorbringt, und es kann als eine Ausnahme angesehen werden, wenn er in einigen Fällen unverändert abgeschieden wird, z. B. der aus einer Abart vom Zimmtöl mit Salpetersäure (Jahresb. 1836, S. 309), wozu noch einige andere seltene Beispiele kommen.

Diese Körper verhalten sich also nicht in allen Beziehungen wie Salze, wiewohl ihre Verbindungsart denselben analog ist. Daher habe ich geglaubt, sie mit dem eigenthümlichen Namen Halide auszeichnen zu müssen, von ἁλς, Salz, und εἰϑης, Form.

Zu diesen gehören die vorher angeführten Verbindungen, welche aus Zucker, Gummi, Stärke und Lignin mit Salpetersäure entstehen, ausser einer grossen Anzahl von früher entdeckten neutralen Verbindungen von organischen Körpern mit salpetriger Säure oder Salpetersäure; dahin gehören die fetten Oele und die verschiedenen Aetherarten.

Fette Oele. Baumöl. Diesel[1]) hat folgende Prüfungsmethode des Baumöls auf eine Verfälschung mit Rüböl und Mohnöl angegeben. Reines Baumöl wird durch gewöhnliches

---

1) Archiv d. Pharm. XLVI. 287.

Scheidewasser grün, wenn man eine Drachme davon mit 12 Tropfen Scheidewasser vermischt. Ist es aber mit $\frac{3}{10}$ oder mit mehr Rüböl vermischt, so färbt es sich gelbgrau, welche Farbe bald nachher braun wird, und von Mohnöl wird es gelbweiss, nicht ins Braune übergehend. Nach 12 Stunden geht auch das reine Baumöl in Braun über.

Im Drogueriehandel findet sich schon seit längerer Zeit jedoch noch selten ein Oel, welches Behenöl, Oleum balatinum, genannt, und welches aus den Nüssen von Linne's Guilandina Moringa (den Nuces Behen) erhalten wird. Der Baum hat nachher den Gattungsnamen von Moringa erhalten, in welche Gattung mehrere Species gehören, welche einerlei Oel zu geben scheinen. v. Raders hat in Westindien grosse Parke mit diesem Baum bepflanzen lassen, um dieses Oel in grösseren Quantitäten als Handelswaare zu erhalten, weil es sich lange Zeit erhält, ohne ranzig zu werden, dieselbe Anwendbarkeit, wie Baumöl, hat, und sich auch als ein schmackhaftes Oel zu Speisen anwenden lässt. Dieses Oel ist von Völcker [1]) unter Mulder's Leitung untersucht worden. Es ist farblos oder nur schwach gelb, erstarrt unter + 15°, und ist in der Kälte ganz fest. Es ist geruchlos und hat einen milden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist = 0,912. Behenöl.

Es enthält eine, wenn nicht zwei eigenthümliche Stearinsäuren, verbunden mit Lipyloxyd, ausser margarinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd.

Wird es durch längeres Kochen mit starkem Kalihydrat in Seife verwandelt, aus dieser Seife die fet-

1) Scheikund. Onderzoek. III, 545. Daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 351.

ten Säuren auf gewöhnliche Weise abgeschieden, und diese nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser bei + 15° gut ausgepresst, so scheidet sich die Oelsäure ab, und man erhält vom Gewicht des Oels 17 Procent fester Säuren.

Von diesen löste gewöhnlicher Spiritus im Sieden den grössten Theil auf, mit Zurücklassung einer in stärkerem Alkohol löslichen fetten Säure, deren Quantität zu geringe war, um genauer studirt werden zu können. Sie hatte einen unveränderlichen Schmelzpunkt bei + 83°, und gab bei der einzigen Analyse, zu der ihre Quantität ausreichte, 81,63 Proc. Kohlenstoff und 13,86 Proc. Wasserstoff.

Die beim Erkalten abgesetzten fetten Säuren wurden in stärkeren Alkohol aufgelöst, worauf das, was zuerst daraus anschoss, nachdem die Flüssigkeit gerade erkaltet war, besonders gesammelt wurde. Die darauf folgenden Krystallisationen wurden wieder für sich gesammelt, und diese Behandlung 6 bis 8 Mal fortgesetzt, bis die Säuren getrennt waren, in eine, welche bei + 76° schmolz und zwischen + 70° und + 72° erstarrte, ohne dass sie nach einer neuen Behandlung ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt veränderte, und in eine andere, welche zwischen + 59° und 60° schmolz. Die erstere von diesen ist eine dem Behenöl eigenthümliche Säure, welche Behensäure genannt worden ist.

Behensäure. Sie erstarrt zu glänzend weissen Nadeln, welche so hart sind, dass sie zu Pulver zerrieben werden können. Im Allgemeinen ist sie im Ansehen der Talgsäure so ähnlich, dass sie dadurch nicht unterschieden werden können.

Sie wurde analysirt, sowohl in freier Form als auch in Verbindung mit Baryt, Bleioxyd und mit Ae-

thyloxyd, und alle diese Analysen gaben übereinstimmend folgende Zusammensetzung:

	Wasserfrei		Wasserhaltig	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	42	79,538	42	77,375
Wasserstoff	82	12,899	84	12,850
Sauerstoff	3	7,563	4	9,805

Atomgewicht = 3966,72. $C^{42}H^{82}O^{3}$. Die wasserhaltige Säure ist $\dot{H} + C^{42}H^{82}O^{3}$, sie hat 4079,2 Atomgewicht und enthält 2,757 Proc. Wasser.

Ihre Salze sind denen der fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Das *Natronsalz* schiesst aus einer mässig gesättigten warmen Lösung in Alkohol in Körnern an. Die Salze von Erden und Metalloxyden sind unlöslich.

Die feste Säure, welche zwischen + 59° und 60° schmolz, hatte nach der gehörigen Reinigung von Behensäure alle Eigenschaften der Margarinsäure, und sie zeigte sich auch bei der Analyse damit gleich zusammengesetzt.

Die Oelsäure zeigte dieselbe Veränderlichkeit in der Luft, wie die gewöhnliche. Sie wurde nach den von Gottlieb angegebenen Vorschriften rein dargestellt, analysirt und dabei eben so, wie die Oelsäure zusammengesetzt gefunden.

Eine andere Untersuchung der fetten Säuren des Behenöls ist von Walter [1]) ausgeführt worden, welcher angibt, dass das Oel von Moringa aptera gewonnen werde. Er glaubt darin eine geringe Portion Talgsäure gefunden zu haben, ausser Margarinsäure und einer eigenthümlichen festen Säure, welche er *Acide benique* nennt. Sie ist in Alkohol leichter lös-

1) Compt. rend. XXII, 1143.

lich als Margarinsäure, und sie schiesst nach dieser an, grosse Warzen bildend, welche zwischen + 52⁰ und 53⁰ schmelzen. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,3	30	74,425
Wasserstoff	12,3	58	12,365
Sauerstoff	13,4	4	13,210

$= \dot{H} + C^{30}H^{56}O^{3}$, welche Zusammensetzung durch die Analyse der Aethyloxyd-Verbindung weiter bestimmt wurde.

Die flüssige Säure hält er ebenfalls für eine ganz eigenthümliche Säure, welche er *Acide moringique* nennt. Sie hatte 0,908 specif. Gewicht bei + 12⁰, erstarrte bei 0⁰ krystallinisch, und war sehr leicht löslich in Alkohol. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,02	30	75,044
Wasserstoff	11,80	56	11,636
Sauerstoff	31,18	4	13,320

was auf den Grund der Analyse der Aethyloxydverbindung $\dot{H} + C^{30}H^{54}O^{3}$ gibt.

In Zukunft wird es sich ausweisen, ob Moringa aptera so ganz von denen von Moringa oleifera abweichende Säuren enthält.

Palmitonsäure. Aus Fremy's Versuchen ist es bekannt, dass die Palmstearinsäure (Palmitinsäure), wenn man sie bei + 250⁰ bis + 300⁰ geschmolzen erhält, dann nach dem Erkalten nicht mehr krystallinisch erstarrt, und dass sie, wenn man sie aus Alkohol umkrystallisirt, in Körnern anschiesst. Diese Säure ist von Schwarz [1]) untersucht worden, unter der Leitung von Heintz.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 58.

Sie ist nicht, wie Fremy vermuthete, in ihrer Zusammensetzung unverändert geblieben, sondern sie hat durch Oxydation von 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff auf Kosten der Luft eine Veränderung erlitten.

Diese Säure wird zur fabrikmässigen Bereitung einer Art von Stearinlichtern angewandt, und sie entsteht sowohl bei dem für das Palmöl angewandten Bleichungsprocess als auch durch die Umschmelzung für die Bereitung der Lichter. Schwarz erhielt sie zuerst aus der zu diesen Lichtern angewandten Säure, aber er bereitete sie nachher dadurch, dass er reine Palmstearinsäure einer Temperatur von + 250 bis + 300° aussetzte.

Sie wurde darauf durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Alkohol gereinigt. Er hat sie Palmitonsäure genannt.

Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie schiesst aus Alkohol in Gestalt einer weissen, matten, körnigen Masse an, ist geschmack- und geruchlos, und röthet Lackmuspapier. Ihr Erstarrungspunkt ist + 51°, und sie erstarrt zu einer amorphen, trüben, welligen Masse, die auf dem Bruche etwas Faseriges zeigt. Sie lässt sich überdestilliren, wobei sich aber ein geringer Theil in ölähnliche Producte verwandelt, von denen sie durch Alkohol gereinigt werden kann. Sie ist in Alkohol und in Aether auflöslich, mehr in der Wärme als Kälte.

Schwarz hat eine grosse Menge von Analysen der wasserhaltigen Säure und ihrer Salze mit sehr wohl übereinstimmenden Resultaten ausgeführt, von denen ich nur die des palmitonsauren Aethyloxyds anführen will, weil sie gleichzeitig die Frage über

die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure entscheidet. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,991	75,755	35	75,812
Wasserstoff	12,692	12,621	70	12,635
Sauerstoff	11,317	11,624	4	11,553

$= C^4H^{10}O + C^{31}H^{60}O^3$. Die wasserfreie und die wasserhaltige Säure besteht dann aus ($C = 75{,}12$ und $H = 12{,}48$):

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	31	77,543	31	74,744
Wasserstoff	60	12,467	62	12,417
Sauerstoff	3	9,990	4	12,839

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 3003,12, das der wasserhaltigen = 3115,6, und diese enthält 3,62 Proc. Wasser.

Die Salze dieser Säure mit Alkalien haben wenig Neigung zu krystallisiren, sondern bilden gelatinöse Massen, welche leicht einen Ueberschuss an Säure aufnehmen. Eigentliche saure Salze suchte Schwarz jedoch nicht hervorzubringen und zu studiren.

Sie wird sehr schwierig durch Salpetersäure zersetzt, mit den gewöhnlichen Producten der Einwirkung dieser Säure, aber was nach einer mehrtägigen Wirkung einer Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme noch übrig bleibt, ist ganz unveränderte Palmitonsäure.

Schwarz hat auch die Palmstearinsäure und zweifach-palmstearinsaures Aethyloxyd analysirt, und seine Resultate stimmen mit denen von Fremy und Stenhouse überein. Was die Untersuchung der Aethyloxydverbindung betrifft, so will es den An-

schein haben, als habe er dieselbe Verbindung analysirt, welche Fremy als neutral beschrieben hat. Schwarz betrachtet sie als $(C^4H^{10}O + C^{32}H^{62}O^3) + (\dot{H} + C^{32}H^{62}O^3)$.

Oelsäure mit Salpetersäure.

Ich führte im vorigen Jahresberichte an, dass Redtenbacher die flüchtigen Säuren untersucht hat, welche gebildet werden, wenn man Oelsäure und Salpetersäure zusammen destillirt. Diese wichtige Arbeit ist nun publicirt worden [1]), und ich darf in Betreff der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen, indem es hier zu weitläufig werden würde, wenn ich die Versuche vollständig anführen wollte, wie die verschiedenen Säuren von einander getrennt und in Betreff ihrer Natur und Zusammensetzung erkannt wurden.

Künstliches Kautschuck aus Leinöl und anderen trocknenden Oelen.

Bekanntlich werden Leinöl und trocknende Oele im Allgemeinen, wenn man sie in einem offenen Gefässe anhaltend gelinde kocht, in eine klebrige und zähe Masse verwandelt, welche man als Vogelleim anwendet.

Wird diese Masse am Ende des Kochens vom Feuer entfernt und, wie bei der Bereitung der Buchdruckerschwärze, angezündet und der dann zurückbleibende klebrige und consistente Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, dem Salpetersäure zugesetzt worden ist, so verwandelt er sich allmälig in einen nicht klebrigen, elastischen kautschuckähnlichen Körper.

L. E. Jonas [2]), welcher dieses Verhalten beobachtet und untersucht hat, gibt darüber an, dass das Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss, damit

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 41.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 159.

die Salpetersäure zu einer energischeren Einwirkung concentrirt wird. Während dieses Kochens riechen die Dämpfe nach Acrol. Wenn sich das Oel in eine pflasterähnliche Masse verwandelt hat, welche nicht mehr an die Finger klebt, so wird das saure Wasser abgegossen, dessen Bestandtheile nicht untersucht wurden, und die Masse mit lauwarmem Wasser geknetet, bis alle Säure daraus entfernt worden ist. Nachdem sie dann durch gelindes Erhitzen von Wasser befreit worden ist, bildet sie einen elastischen Körper von brauner Farbe, der sich ganz so wie Kautschuck verhält, welcher aber nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen zersetzt wird.

Wiewohl ihre Oberfläche nicht klebend ist, so ist doch eine frische Schnittfläche so klebend, dass die Stücke wieder zusammenhaften, ganz so wie dies beim Kautschuck der Fall ist. Sie ist unlöslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol. In Aether, welcher frei von Alkohol und von Wasser ist, quillt sie zuerst auf, und löst sich dann in einer grösseren Menge davon auf. Diese Lösung ist jedoch nicht klar, was einen eingemengten, in Aether nicht auflöslichen Körper anzeigt. Wird die Lösung mit Alkohol vermischt, so schlägt sie sich mit ihren früheren Eigenschaften daraus wieder nieder, aber weniger gefärbt und mehr dem natürlichen Kautschuck ähnlich. Sie löst sich in Schwefelkohlenstoff, aber ebenfalls, wie in Aether, mit einem Rückstande, durch welchen die Lösung emulsionsähnlich aussieht. In reinem harzfreiem Terpenthinöl quillt sie zuerst auf und dann wird sie aufgelöst; nach dem Verdunsten desselben bleibt sie mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zurück. In Petroleum quillt sie auf, ohne aufgelöst zu werden.

Beim Kochen mit einer starken Lauge von kaustischem Kali vereinigt sie sich mit dem Kali, aber ohne dass sie sich in der stark alkalischen Flüssigkeit auflöst. Wird aber diese abgegossen und durch warmes Wasser ersetzt, so löst sich in diesem die Kaliverbindung auf. Wird die Lauge mit Wasser verdünnt, so trübt sich die Masse und diese wird aufgeschlämmt, aber sie löst sich in einem grösseren Zusatz von Wasser ganz auf. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder einen harzartigen, elastischen Körper aus. In einer Lösung von Kali in Alkohol löst sie sich leicht auf, und Säuren scheiden sie daraus wieder ab. Durch ihr Verhalten gegen Kali unterscheidet sie sich vom natürlichen Kautschuck.

Dieser Körper wird nicht bloss von Leinöl erhalten, sondern auch von anderen trocknenden Oelen, z. B. von Wallnussöl, Hanföl, Fischthran, Mohnöl, aber diese geben davon um so weniger, je weniger stark sie trocknend sind. Leinöl und Wallnussöl geben 8 Mal mehr als Mohnöl.

Wenn man Schwefelbalsam aus 2 Theilen Leinöl und 1 Theil Schwefel bereitet, und am Ende des Kochens nicht die Temperatur vermindert, so verwandelt sich die ganze Masse in einem Augenblick in einen gelatinösen Körper, welcher dem so eben angeführten Kautschuck sehr ähnlich ist. Er ist dann unbrauchbar. Kocht man ihn mit sehr verdünnter Salpetersäure, so oxydirt sich der Schwefel allmälig zu Schwefelsäure, mit Zurücklassung einer ziegelrothen Masse, welche sich zerdrücken lässt und welche ihre Elasticität verloren hat.

Bonjean [1]) hat in dem Mutterkorn, Secale cor- Fettes Oel aus Mutterkorn.

1) Traité théorique et practique de l'ergot de Seigle, par J. Bonjean, Turin, Bomba et succes. 1845, p. 61.

nutum, ein fettes Oel von eigner und merkwürdiger Art gefunden. Man zieht zu Pulver geriebenes Mutterkorn mit Aether aus, so lange dieser noch etwas daraus auflöst, und überlässt die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sie zuletzt zwei übereinander gelagerte Flüssigkeiten zurück lässt, von denen die obere gelb und die untere braun ist. Die obere enthält das Oel und wird von der unteren abgeschieden. Sie ist citronengelb, riecht durchdringend, enthält Aether, einen riechenden Stoff und ein wenig von dem Harz der unteren Schicht, wovon sie durch Schütteln mit Alkohol abgeschieden wird. Man erhält sie dann farblos und geruchlos. Das zurückbleibende Oel ist dickflüssig, farblos, schmeckt fade, erregt aber im Schlunde ein Brennen. Es hat 0,94 specif. Gewicht, ist unlöslich in Alkohol, selbst in siedendem und wasserfreiem. Es wird leicht verseift, aber die Verseifungs-Producte wurden nicht studirt. Eingenommen wirkt es wie ein Gift, und es ist die Ursache der giftigen Wirkungen, welche von dem Mutterkorn hervorgebracht werden, wenn man es in einer grossen Dosis einnimmt. Es verändert sich leicht durch Wärme, und nachdem man es einer Temperatur von $+ 100^0$ ausgesetzt hat, hört es schon auf giftig zu sein, und bei $+ 150^0$ verwandelt es sich in dasselbe Harz, welches die untere Schicht des Aetherextracts bildet. Die giftige Eigenschaft scheint einem gewissen in dem Oele aufgelösten Körper anzugehören, vielleicht einer Lipyloxydverbindung von einer flüchtigen Säure, da die Portion Oel, welche aus dem Mutterkorn kalt ausgepresst werden kann, ohne die Anwendung von Aether, nicht giftig ist. Ein Pfund Mutterkorn liefert 5 — 6 Unzen von dem giftigen Oele, zu dessen Ausziehung 4 Pfund

Aether erforderlich sind. Bei der Aufbewahrung des Mutterkorns geht das Oel allmälig in Harz über, und daher gibt es mit Aether um so weniger Oel, je mehr es von dem Harze enthält, welches nicht giftig ist, ohne dass das Mutterkorn jedoch nach der Aufbewahrung von ein Paar Jahren eine bemerkenswerthe Verminderung in seinen eigentlich medicinischen Wirkungen erleidet, welche einem anderen Bestandtheil (S. weiter unten Ergotin) angehören. Bonjean stellte zwei Portionen Mutterkorn in besonderen Schalen in einen Backofen, nachdem das Brod daraus weggenommen war, die eine Portion trocken und die andere mit Wasser durchfeuchtet. Nach dem Erkalten des Ofens wurden beide mit Aether untersucht. Das trocken eingesetzte gab Oel und Harz und das durchfeuchtet hineingestellte gab nur Harz aber kein Oel. Diese Neigung zur Verwandlung in Harz durch Einwirkung feuchter Wärme weist aus, dass dieses Oel eine ganz eigenthümliche fette Säure und vielleicht auch eine andere Basis als Lipyloxyd enthalten muss. Ich mache daher die Chemiker auf diesen Gegenstand aufmerksam, da die Untersuchung desselben interessante Resultate geben kann.

Der harzähnliche Körper, welcher ausser dem Oel aus der Aetherlösung erhalten wird, ist weich, in Masse braunroth, in dünnen Schichten citronengelb. Er hat einen durchdringenden Geruch und widrigen Geschmack, löst sich ziemlich leicht in Alkohol von 0,845 und noch leichter in Aether. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder niedergeschlagen, mit demselben Geruch und Geschmack. Frisches Mutterkorn gibt davon nur 2½ Procent, aber altes gibt viel mehr. Es ist, wie schon angeführt wurde, nicht gif-

tig. Die Natur dieses Harzes verdient ebenfalls genauer studirt zu werden.

Glycerin. Rochleder [1]) hat folgende Methode zur Bereitung von Glycerin aus Ricinusöl angegeben. Man löst das Oel in wasserfreiem Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas in die Lösung. Der Alkohol wird durch die Salzsäure so katalysirt, dass Aethyloxyd entsteht, welches sich mit den fetten Säuren vereinigt, während das Lipyloxyd auf Kosten des aus dem Alkohol abgeschiedenen Wassers in Glycerin verwandelt wird. Wird das Oel dann mit Wasser geschüttelt, so löst sich das Glycerin darin auf, ausser Salzsäure, einem Theil von dem neu gebildeten Aether und dem Ueberschuss von Alkohol, während der grösste Theil von den Aetherarten und noch unverändert gebliebenes Oel abgeschieden werden. Wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, so zieht man die Wasserlösung mit einem Heber ab, und verdunstet sie. Alkohol und Salzsäure sind dabei weggegangen. Der am Ende zurückgebliebene Syrup wird mit Aether geschüttelt, welcher die Aetherarten und fetten Säuren auszieht, welche sich darin aufgelöst hatten, worauf der Syrup nach stärkerem Concentriren ein schwach gelbliches Glycerin zurücklässt.

Glycerin-Weinsäure und Glycerin-Traubensäure. Ich [2]) habe gezeigt, dass wenn man Glycerin, welches bei + 120° von Wasser befreit worden ist, mit der doppelten Gewichtsmenge Weinsäure oder fatiscirter Traubensäure vermischt, und das Gemische auf + 150° oder dieser Temperatur nahe erhitzt, die Säure anfängt sich mit Brausen darin aufzulösen, und dieses Brausen, welches nur durch weggehende Was-

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 261.
2) Öfver. af K. Vet. Acad. Förh. IV, 4.

serdämpfe verursacht wird, dauert so lange fort, bis sich die Säure aufgelöst hat, wo es dann aufhört. Dabei entwickelt sich 1 Atom Wasser aus dem Glycerin und 1 Atom Wasser aus der Säure, während zweifach-weinsaures oder traubensaures Glycerin entsteht, bestehend aus 1 Atom weinsaurem oder traubensaurem Glycerin und 1 Atom wasserhaltiger Säure. Nach dem Erkalten ist es ein halbweicher Körper, welcher schwierig Eindrücke annimmt, völlig durchsichtig ist, aber von der Hitze eine bräunliche Farbe hat. Bei 0° ist er hart und bei + 25° lässt er sich wie geschmolzenes Glas in Fäden ausspinnen, aber in der Luft zerfliesst er. Die Auflösung davon in Wasser löst frisch gefällten kohlensauren Kalk mit Brausen auf. Wird die Lösung, ehe sie völlig gesättigt ist, filtrirt und dann mit Alkohol vermischt, so erhält man einen farblosen Niederschlag, welcher bald zusammenklebt, und welcher in wenig Wasser gelöst beim Verdunsten in gelinder Wärme ein vollkommen farbloses, durchsichtiges, und wie Glas klares Salz zurücklässt, welches in der Luft nicht feucht wird. Es besteht aus 1 Atom weinsaurer oder traubensaurer Kalkerde und 1 Atom weinsaurem oder traubensaurem Glycerin. Beide sind einander vollkommen ähnlich. Mit Alkalien bildet es ebenfalls amorphe Salze, welche nicht durch überschüssige Säure gefällt werden und sich nicht in Alkohol auflösen. Ein Ueberschuss an Base zersetzt das Salz in gelinder Wärme sogleich und scheidet das Glycerin ab.

Terpenthinöl-Hydrat.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 293, Versuche von Wiggers an, durch welche er zeigte, dass man mit Leichtigkeit den krystallinischen Körper in grösserer Menge erhalten kann, welcher sonst nur zufällig und in geringer Quantität aus Terpenthinöl

bei langer Aufbewahrung erhalten wurde, wenn man ein Gemische von dem Oel mit Alkohol und Salpetersäure auf einander einwirken lässt. Wiggers fand ihn nach der Formel $C^{20}H^{40}O^4$ zusammengesetzt. Im Jahresberichte 1845, S. 477), wurde angegeben, dass Wiggers Angaben von Deville richtig gefunden worden sind, und dass dieser denselben Körper auch aus Cedro- und Bergamottöl erhalten hat. Derselbe fand ihn aus $C^{20}H^{44}O^6$ zusammengesetzt. Und endlich bestimmte Rammelsberg (Jahresb. 1846, S. 606) die Krystallform dieses Körpers, welche ein rhombisches Prisma von dem sogenannten ein und einachsigen System ist.

Wiggers[1]) hat nun eine neue Untersuchung dieses Körpers, welchen man *Terpenthincampher* nennt, angestellt. Die Benennung ist nicht annehmbar, weil der Körper nichts Anderes gemeinschaftlich mit Campher hat, als dass beide krystallisiren können, und weil er eben so wenig ein campherartiger Körper wie ein Hydrat von Terpenthinöl ist. Er muss einen neuen Namen erhalten, und bis auf Weiteres einen solchen, welcher auf nichts anderes als auf den Ursprung desselben hinweist, und welcher dann zu einem Synonym wird, wenn ihm mit Sicherheit ein rationeller Name gegeben werden kann. Ich will daher vorschlagen, ihn ganz einfach *Terpin* zu nennen, wovon ich nun hier Gebrauch machen will.

Er wird am vortheilhaftesten erhalten, wenn man 8 Theile Terpenthinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und 1 Theil 80procentigen Alkohol in einer Flasche vermischt und wohl durch einander schüttelt. Nach einer Weile scheidet sich das Oel

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 247.

von der Säure und dem Alkohol wieder ab, worauf man sie von Neuem durchschüttelt, und so lässt man das Gemisch stehen, indem man es von Zeit zu Zeit wieder durchschüttelt, etwa 2 bis 3 Tage oder so lange, bis man sieht, dass im Laufe des ruhigen Stehens während einer Nacht der neue Körper angefangen hat sich abzusetzen. Dann lässt man das Gemische ohne wieder durchzuschütteln ganz ruhig stehen, in einer Temperatur von + 20° bis + 25°. Während der ersten 14 Tage geht die Bildung rasch vor sich und diese findet immer in der Berührungsfläche zwischen dem Oel und der sauren Flüssigkeit statt. Das Terpin bildet Krusten, welche wenn sie eine gewisse Grösse erreicht haben, in der sauren Flüssigkeit niedersinken und darauf allmälig durch neue ersetzt werden. Diese Krystallkrusten werden von kleinen, zusammengewachsenen Krystallen ausgemacht. Lässt man die Flasche stehen, so fährt die Bildung des Terpins auch noch 5—6 Monate lang fort, aber sie geschieht dann sehr langsam, wogegen aber die Krystalle um so grösser und regelmässiger werden.

Wiggers fand, dass die Bildung bedeutend beschleunigt werden kann, wenn man das Gemisch höchstens ¼ Stunde lang dem Sonnenschein aussetzt. Aber als er es 3 Stunden lang im Sonnenscheine hatte stehen lassen, war alles bereits gebildete Terpin wieder verschwunden, und er konnte darauf aus demselben nichts wieder erhalten, selbst nach 6 Monate langem Stehen. Dies scheint hier, gleichwie mit dem Chlor, einen höheren Grad von Katalyse auszuweisen, wodurch das Product in der Flüssigkeit oder in dem Oele löslich wird, und es ist in der That zu bedauern, dass beide nicht genauer untersucht wurden.

Die Quantität des Terpins wird niemals gross. Wiggers bekam aus 1 Pfund Oel nach Verlauf eines Jahrs 1 Unze Terpin. Er führt sehr wichtige Gründe für die Ansicht an, dass das Terpenthinöl, welches mit Salzsäure die krystallisirende campherähnliche Verbindung gibt, der Körper ist, welcher das Terpin hervorbringt, während dagegen der andere Theil davon wohl auch auf ähnliche Weise durch die Salpetersäure verwandelt werden dürfte, aber zu einem Product, welches in dem Oele oder vielleicht auch einem Theil nach in der sauren Alkoholflüssigkeit aufgelöst bleibt. Die Bestätigung dieser Ansicht ist von so grosser Wichtigkeit für die Lehre von den flüchtigen Oelen im Allgemeinen, und besonders von den nicht sauerstoffhaltigen, dass die Wissenschaft diesem jungen und verdienstvollen Chemiker sehr verbindlich sein würde, wenn er die Portionen von Terpenthinöl, welche er von den vielen Bereitungen des Terpins noch übrig haben muss, untersuchen wollte, ob sich diese Ansicht dabei bestätigt, so wie auch die Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers, welcher zugleich mit dem Product von der Einwirkung der Salpetersäure im Sonnenschein gebildet wird, und vielleicht immer, aber in geringerer Menge, wodurch er die ungleichen Quantitäten veranlasst, welche von dem krystallisirten Körper erhalten werden.

Das Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, worin sich das Terpin abgesetzt hat, ist braun, und enthält wahrscheinlich gleichzeitige Nebenproducte, vielleicht so wohl aus dem Oel als auch aus dem Alkohol.

Die Wirkung der Salpetersäure ist hier eine rein katalytische; sie wird dabei nicht zersetzt, und Schwe-

felsäure, Salzsäure, selbst Essigsäure bewirken dieselbe Verwandlung des Terpenthinöls, wiewohl viel langsamer als Salpetersäure. Gemische von Oel mit Salpetersäure und Alkohol nach anderen Verhältnissen gaben in keinem Fall ein so gutes Resultat, wie das oben angeführte.

Das erhaltene Terpin ist gelb, zuweilen bräunlich. Die Reinigung von dem Färbenden geschieht auf die Weise, dass man es, nachdem es einige Tage lang auf von Zeit zu Zeit gewechseltem Löschpapier gelegen hat, in einem Kolben in einer dazu erforderlichen grösseren Quantität Wassers auflöst, indem man es damit bis zum Sieden erhitzt und öfter umschüttelt. Hat es sich dann aufgelöst, so wird etwas Thierkohle zugesetzt und das Sieden fortgesetzt, bis die Lösung farblos geworden ist. Sie wird dann siedend filtrirt, worauf das Terpin beim Erkalten in farblosen, prismatischen Krystallen daraus anschiesst. Diese Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,315	63,25	20	63,207
Wasserstoff	11,555	11,56	44	11,551
Sauerstoff	25,130	25,19	6	25,242

Diese Resultate stimmen völlig mit denen von Deville überein.

Werden die Krystalle erhitzt, bis zu welchem Wärmegrade ist nicht angegeben worden, so schmelzen sie, geben viel Wasser ab, und darauf erstarren sie zu einer milchweissen, undeutlich krystallinischen Masse, und diese wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,565	69,614	20	69,814
Wasserstoff	11,712	11,635	40	11,598
Sauerstoff	18,723	18,743	4	18,588

Setzt man sowohl die erstere als auch die letztere Verbindung der Einwirkung eines Stroms von Salzsäuregas aus, so wird das Gas mit einer solchen Heftigkeit absorbirt, dass wenn der Gasstrom stark ist, sich die Masse bis zum Schmelzen erhitzt. Aber um die Sättigung mit Salzsäuregas zu vollenden, muss zuletzt die Masse von Aussen schwach erwärmt werden. Man hat dann in dem Gefässe zwei Schichten, wovon die untere mit Salzsäuregas gesättigtes Wasser ist, die obere dagegen ein ölartiges Liquidum, welches, wenn das Terpin rein war, völlig farblos ist. Dieses wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit und darauf mit Wasser destillirt, mit dessen Dämpfen es dann übergeht, in Gestalt eines farblosen, dünnflüssigen, flüchtigen Oels, welches von Wasser dadurch befreit wird, dass man es über Chlorcalcium stehen lässt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,87	68,96	20	69,646
Wasserstoff	10,11	10,02	34	9,834
Chlor	19,72	—	2	20,520

Wird Terpin mit concentrirter Salzsäure destillirt, so erhält man denselben Körper, wiewohl es wiederholter Destillationen damit erfordert, um völlig verwandelt zu werden.

Wird dagegen das Terpin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure destillirt, so bildet sich kein Jodür; es geht dabei ein ölartiger Körper mit den Wasserdämpfen über, aber dieser enthält kein Jod, und nachdem er mit Wasser destillirt und und über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,03	82,65	20	82,797
Wasserstoff	11,70	11.58	34	11,692
Sauerstoff	5,27	5,77	1	5,511

In Betreff der Frage, welchen Begriff man sich nach diesen Analysen von der Zusammensetzung der analysirten Körper zu machen hat, so findet es Wiggers als am wahrscheinlichsten, dass sie einen allen gemeinschaftlichen Kohlenwasserstoff = $C^{20}H^{32}$ enthalten, verbunden mit 1, 4 und 6 Atomen Wasser, und in der Chlorverbindung mit 1 Atom Salzsäure, also: $C^{20}H^{32} + \dot{H}$, $4\dot{H}$ und $6\dot{H}$, oder HCl.

Im Jahresberichte 1842, S. 335, stellte ich nach den ersten Versuchen von Wiggers die Ansicht auf, dass die Chlorverbindung ein Chlorür von $C^{20}H^{34}$ sei, und die krystallisirende Verbindung das Hydrat von einem Oxyd, dessen Zusammensetzung sich nach der einen Analyse, welche damals mitgetheilt wurde, nicht sicher bestimmen liess. Wiggers führt nun an, dass für die Annahme einer Verbindung von $C^{20}H^{32}$, wie es ihm schien, "durchaus kein Grund" vorhanden sei. Darüber können die Ansichten getheilt sein, und ich habe davon eine ganz andere Meinung. Hydrate von einem Kohlenwasserstoff sind, so weit mir bekannt ist, unbekannt, und Wiggers Ansicht wird also durch keine Analogie unterstützt. Dagegen ist es bekannt, dass Salzsäure mit organischen Oxyden neutrale Verbindungen eingeht, und dass wenn man die neutrale Verbindung untersucht, der Wasserstoff der Säure den Sauerstoff aus dem Oxyd weggenommen hat, und dass das Chlor mit einem nicht oxydirten Körper in Verbindung geblieben ist, so dass dieser also nicht mehr Salzsäure, sondern ein Chlorür von einem zusammengesetzten

Radical enthält. Dies steht in völliger Harmonie mit der Einwirkung der Salzsäure auf oxydirte Körper, sowohl organischen als auch unorganischen Ursprungs, und Beispiele dafür sind zu wohl bekannt, um hier noch der Nachweisung zu bedürfen. Fügt man noch hinzu, dass Salzsäure niemals in neutrale Verbindungen eintritt, sondern dass diese, wenn jener darin als Salzsäure enthalten ist, immer sauer sind, so kann man die Ansicht, dass die mit Salzsäure aus dem Terpin entstandene Verbindung ein Chlorür sei, als völlig eben so bewiesen ansehen, wie die dass Kochsalz ein Chlorür ist.

Gehen wir von diesem ziemlich zuverlässigen Satz aus, so folgt die Zusammensetzung der übrigen Verbindungen von selbst. $C^{20}H^{34}$ gibt nämlich mit 1 Atom Sauerstoff das Oxyd $C^{20}H^{34}O$, und dieses vereinigt sich mit 3 und mit 5 Atomen Wasser in den krystallisirten Hydraten. Durch diese Ansicht gehen die Verbindungen des Terpins zu einer weit interessanteren Art über.

Sassafrasöl. Ich führte im Jahresberichte 1846, S. 609, St. Evre's Untersuchung des Sassafrasöls an. Den mitgetheilten Erfahrungen hat er [1]) jetzt noch folgende hinzugefügt. Wird Sassafrasöl mit Phosphorsuperchlorid vermischt, so entsteht eine heftige Einwirkung, bei der sich eine Menge Salzsäuregas entwickelt. Wird das Gemische destillirt, so geht bei $+ 238^{0}$ ein ölartiges Liquidum über, welches Phosphorsuperchlorür aufgelöst enthält, von dem es durch Behandeln mit Wasser befreit wird. Darauf wird es getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Dieses ölähnliche Liquidum besteht nach seiner Analyse aus

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 315.

$C^{10}HCl^9O^2$, eine unwahrscheinliche Formel, welche ausweist, dass die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor noch nicht vollendet war, und dass es $C^{10}Cl^{10}O^2$ gegeben haben würde, was wohl eine Verbindung von Oxal-Oxychlorür mit Oxalchlorid sein dürfte $= 2\,(\dot{\mathrm{Є}} + \mathrm{ЄЄl}) + \mathrm{ЄЄl}^3$.

Schwefligsaures Gas wird, wenn man es in Sassafrasöl leitet, absorbirt, wodurch sich das Oel zuerst gelb färbt, worauf die Masse anfängt Wärme zu entwickeln und eine orangegelbe Farbe zu bekommen. Zuletzt theilt sie sich in zwei getrennte Schichten, von denen die obere von noch unverändertem Sassafrasöl ausgemacht wird. Aber die untere ist ein Verwandlungsproduct, welches nach seiner Analyse aus $C^{10}H^{10}O^3$ bestehen soll. Die Quelle, woraus ich diese Angaben entnommen habe, gibt nicht an, wie es von schwefliger Säure und Schwefel gereinigt wurde, und welche Eigenschaften es besitzt. Es muss flüchtig sein, weil sein specif. Gewicht in Gasform 6,41 ist. Wenn sich alle 23 einfachen Volume zu 2 Volumen condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 6,154.

Lässt man das schwefligsaure Gas noch länger einwirken, so erhält man eine schwefelhaltige Verbindung, welche aus $C^{20}H^{20}SO^2$ besteht, und welche demnach ein Oxysulfuret sein könnte $= C^{10}H^{10}S + C^{10}H^{10}O^2$. Das specif. Gewicht derselben in Gasform ist $= 5{,}39$. Wenn sich die einfachen Volume darin zu 4 condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 5,604.

Winckler [1]) gibt an, dass Sadebaumöl, wenn man es in seiner gleichen Gewichtsmenge concentrir- **Sadebaumöl.**

---

1) Buchn. Rep. XLII, 330.

ter Schwefelsäure auflöst, und die Lösung mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Gewichts von einem flüchtigen Oel gibt, welches in Betreff des Geruchs und der Eigenschaften nicht von Oleum thymi unterschieden werden kann.

Fenchelöl mit Chromsäure.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 407, an, dass Persoz durch Behandlung des Fenchelöls, Anisöls und Sternanisöls mit einem Gemisch von Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali, ausser Essigsäure, zwei neue, in Wasser wenig lösliche Säuren erhalten zu haben glaubte, von denen er die eine *Umbellinsäure* und die andere *Badiansäure* nannte, und welche er durch die grössere Leichtlöslichkeit der letzteren in Aether von einander trennte. Hempel [1]) hat unter Liebig's Leitung diese Versuche wiederholt und hat gefunden, dass dabei Essigsäure, vielleicht eine Spur Campher, und eine bei der Destillation mit Wasser nicht flüchtige Säure gebildet werden, welche letztere nach der Abscheidung alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Dragonsäure (Anissäure) besitzt. Er konnte nicht zwei Säuren erkennen. Die, welche er bekam, war schwer löslich in Aether.

Nach einer Mittheilung von Persoz haben wir über die von ihm angegebenen Säuren weitere Untersuchungen zu erwarten.

Festes flüchtiges Oel der Fliederblumen.

Müller [2]) hat gefunden, dass wenn man frische, getrocknete Fliederblumen mit Wasser destillirt, ein durch ein flüchtiges Oel gelb gefärbtes Wasser übergeht, und dass beim Aufkochen der Flüssigkeit in der Destillirblase, ehe noch Wasser anfängt conden-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 104.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 153.

sirt zu werden, ein gewisser Theil dieses Oels gasförmig durch das Kühlfass hervordringt, den Geruch der Blumen sehr stark verbreitet, und beim Einathmen betäubend wirkt.

Das destillirte Wasser, welches darauf folgt, ist gelb, aber es wird blasser in dem Maasse, wie sich der Gehalt an Oel darin vermindert. Aus dem damit gesättigten Wasser scheidet sich das aufgelöste Oel in gelben Flocken ab. Kochsalz vermehrt, wenn man es darin auflöst, die Abscheidung von diesen gelben Flocken. Aether löst aus dem Wasser, wenn man es damit schüttelt, das Oel auf, wobei das Wasser seine Farbe und seinen Fliedergeruch verliert. Der Aether dagegen nimmt eine gesättigt gelbe Farbe an und lässt beim freiwilligen Verdunsten das Aufgelöste in Gestalt von gelben Krystallschuppen zurück, welche einen betäubenden Fliedergeruch haben. Werden die aus dem Wasser gefällten gelben Flocken auf ein Filtrum genommen, so gehen sie zu 3 bis 4 Linien breiten Krystallblättern zusammen. Das eigenthümliche Stearopten ist in Alkohol löslich und schiesst daraus in Blättern an. Es löst sich in einer Lösung von kohlensaurem Kali, welches dadurch eine gelbe Farbe bekommt, und Essigsäure scheidet es daraus wieder ab. Fliederblumen, welche längere Zeit, z. B. ½ Jahr oder noch länger verwahrt worden waren, geben dieses gelbe Stearopten nicht mehr.

Es ist schon früher von Beetz und Eliason beobachtet worden, aber es kann dessen ungeachtet noch als fast ganz unbekannt angesehen werden, und es verdient um so viel mehr genauer studirt zu werden, als es einen Bestandtheil eines unserer am allgemeinsten angewandten Heilmittel ist, zu dessen Wirkungen es möglicherweise wesentlich beiträgt.

Bittermandelöl. Winckler[1]) hat die freie Säure untersucht, welche bei der Bereitung von Bittermandelöl in der Destillirblase in der abdestillirten Mandelmasse zurückbleibt, und hat gefunden, dass sie Milchsäure ist.

Er hat ferner den gelben Körper untersucht, welcher sich zuweilen aus dem Bittermandelwasser bei längerer Aufbewahrung absetzt [2]). Aether zieht daraus einen weichen gelben Körper aus, welcher nach Bittermandelöl riecht, der aber nicht genauer studirt wurde, und lässt einen anderen zurück, welcher aus Alkohol leicht angeschossen erhalten wird und derselbe Körper ist, welcher im Jahresb. 1842, S. 357, und 1847, S. 662, angeführt wurde und noch keinen besonderen Namen erhalten hat. Er bildet sich leicht in Bittermandelwasser, wenn man es mit Ammoniak vermischt.

Monardaöl. Arppe[3]) hat ein flüchtiges Oel analysirt, welches in Amerika aus Monarda punktata (Horse-Mint), einer Labiate, destillirt wird. Es kommt selten nach Europa, aber es wird, wie es scheint, in Amerika als Riechmittel angewandt. Es besteht aus einem Elaeopten und einem Stearopten, welche Arppe bereits getrennt bekam.

Das Elaeopten war ein gelbrothes, nach Thymian riechendes Oel, welches bei der Rectification mit Wasser hellgelb überging. Der Siedepunkt war + 224°, aber es färbt sich beim Erhitzen dunkler. Es färbt sich leicht in der Luft und wird verharzt, was auch durch oxydirende Liquida geschieht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Buchn. Repert. XLII, 43.
2) Das. S. 328.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 41.

Kohlenstoff	86,41
Wasserstoff	9,85
Sauerstoff	3,74

Das Stearopten bildet grosse Krystalle, aussen gelbgefärbt durch Elaeopten, wovon sie durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit werden können. Im Geruch hat es eine überraschende Aehnlichkeit mit Thymian. Es schmeckt scharf und brennend, siedet bei + 220°, lässt sich bei dieser Temperatur überdestilliren und geht dabei wie ein Oel über, erstarrt aber sogleich zu deutlichen, ausgezeichnet glänzenden Krystallen, welche dünne, rhombische Tafeln sind mit Winkeln von 82°30′ und 97°30′. In der Retorte bleibt eine geringe Menge von einem braunen in Alkohol löslichen Harz zurück. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es flüssig über und bleibt dann auch nach dem Erkalten noch lange flüssig. Berührt man es dann aber mit einem festen Körper, so gehen sogleich von dem Berührungspunkt breite Krystalle aus und darauf erstarrt es, aber undurchsichtig und wie verwittert aussehend (vermuthlich durch Zwischenlagerung von abgeschiedenem Wasser). Die Krystalle schmelzen bei + 48° und sie erstarren dann wieder bei + 38°. Erhitzt man sie aber bis zu + 70°, so erstarren sie erst wieder bei + 34°, wobei aber das Thermometer auf + 38° steigt. Nach dem Erhitzen bis zu + 105° beginnt das Erstarren erst bei + 33°, und die Temperatur steigt dabei nicht höher als + 37°. Nach dem Erhitzen bis zu + 140° geschieht das Erstarren bei + 31°,5, mit einer Temperatur-Erhöhung bis auf 35°,5. Und nach dem Erhitzen bis zu + 170° beginnt das Erstarren erst bei + 27°, wobei die Temperatur auf + 35° steigt. Es ist merkwürdig, dass es nach allen vorhergehen-

Schwefelhaltige flüchtige Oele.

Pless, dessen Untersuchung über die flüchtigen schwefelhaltigen Oele in den Cruciferen nach einer privatim gemachten Mittheilung im vorigen Jahresb. S. 671. angeführt wurde, hat nun seine Versuche veröffentlicht [1]), auf die ich in Betreff des Ausführlicheren verweise.

Lepage [2]) hat gefunden, dass die Cruciferen im Allgemeinen beim Trocknen nicht ihr Vermögen verlieren, schwefelhaltige flüchtige Oele zu geben, wenn man nur nicht vergisst, sie mit Wasser übergossen einige Stunden lang stehen zu lassen, ehe man sie destillirt. Seine Versuche wurden 6 Monate nach dem Trocknen ausgeführt, und dabei zeigte es sich, dass nur der Meerrettig und die Cochlearia ihr Vermögen verloren hatten, dieses Oel zu geben, was aber sogleich wieder hergestellt wurde, wenn man sie einige Stunden vor der Destillation, wie E. Simon vorgeschlagen hat, mit einer Emulsion von weissem Senf vermischt. Dieselbe Eigenschaft, welche hier der weisse Senf zeigt, fand er im Uebrigen auch bei einer Menge anderer Samen von Cruciferen, z. B. bei denen von verschiedenen Species aus den Gattungen Brassica, Thlaspi, Cheiranthus, Erysimum, Draba, Cardamine, Raphanus. — Versuche zur Gewinnung von myronsaurem Kali aus Meerrettig wollten nicht glücken.

Harze. Gummi-Lacca.

W. Buchner [3]), welcher in Darmstadt eine Fabrik hat, worin Gummilack gebleicht und zur Bereitung von Firniss verarbeitet wird, hat verschiedene, sehr interessante Angaben über dieses Harz mitge-

1 Ann. d. Ch. u. Pharm. LVIII, 36.
2) Journ. de Ch. méd. III, 171.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 96.

theilt, woraus ich Folgendes hervorheben will. John's Lackstoff ist ein Gemenge von Harz und Wachs, woraus das Wachs durch Auflösen in warmem Alkohol abgeschieden wird, indem das Wachs sich beim Erkalten daraus wieder abscheidet. Er hat gefunden, dass es ungefähr 3 Procent von dem Gummilack beträgt, und in der Fabrik hat es sich zu mehreren Centnern angesammelt. Es verhält sich wie japanisches Wachs, ist hart, spröde, weissgelb, von eigenthümlichem Geruch, lässt sich nicht bleichen und nimmt eine schöne Politur an.

Nachdem die Begriffe von der Zusammensetzung der Fettarten sich weiter zu entwickeln angefangen haben, würde es gewiss von nicht geringer Wichtigkeit sein, wenn dieses in solcher Masse sich ansammelnde Wachs durch Verseifung untersucht und die chemische Natur der fetten Säuren und der damit verbundenen Base erforscht würde. Es gibt einen bestimmten Unterschied zwischen harten Stearinarten und Wachs. Die ersteren sind Verbindungen von festen fetten Säuren mit Lipyloxyd, welches bei der Verseifung in Glycerin verwandelt wird. Zu diesen gehört nach Sthamer's Untersuchung (Jahresb. 1844, S. 406) gerade das japanische Wachs, welches zweifach-palmstearinsaures Lipyloxyd ist. Die Wachsarten dagegen enthalten als Basis einen anderen Körper, welcher sich bei dem Verseifen in einen in Wasser unlöslichen und einem festen Fett ziemlich ähnlichen Körper verwandelt. Die Seife enthält dann diesen Körper in einer Art emulsionsähnlicher Auflösung, und wird das Alkali mit einer Säure gesättigt, so schlagen sich sowohl die fetten Säuren als auch der durch die Verwandlung der Base neu gebildete fette Körper zusammen nieder, und darin liegt die Ur-

sache, dass die richtige Kenntniss der Natur des Wachses so lange verborgen blieb, ungeachtet die Versuche von Boudet und Boissenot eine solche Ansicht veranlassten, worauf ich im Jahresberichte 1840, S. 479, aufmerksam machte. Die Wachsarten können daher nicht auf dieselbe Weise wie Stearinarten analysirt werden, sondern die Untersuchung derselben muss nach dem sinnreichen und vortrefflichen Vorbilde geschehen, welches Chevreul bei seiner Untersuchung des Wallraths gegeben hat, bei welcher die Base durch Verseifung auf ähnliche Weise in den in Wasser unlöslichen fettähnlichen Körper, das Aethal, verwandelt wird. Ich wünsche, dass diese Bemerkung eine grössere Aufmerksamkeit erregen möge, als die im Jahresbericht 1840 gemachte. — Wir kommen nun wieder zu dem Gummilack zurück.

Buchner hat gefunden, dass alles Gummilack, welches im Handel vorkommt, sowohl das Schelllack, welches geschmolzen und mechanisch in dünne Platten geformt worden ist, als auch das Gummilack in Körnern, wie es direct gewonnen wird, und das Gummilack in Baculis, d. h. wenn es noch an den Zweigen sitzt, beim Auflösen einen sandigen Rückstand hinterlässt, welcher nicht absichtlich eingemengt worden zu sein scheint, sondern welchen er von dem durch den Wind emporgehobenen Sand ableitet, der sich in dem Gummilack an dem Baume befestigt hat, während es allmälig ausfloss und sich noch in einem klebrigen Zustande befand. Als dieser Sand, welcher in der Fabrik in grösserer Menge erhalten werden konnte, genauer untersucht wurde, zeigte er sich als feineres und gröberes Pulver verschiedener Gebirgsarten, untermengt, ungefähr bis zu

$\frac{1}{8}$ von Gewicht des Sandes, mit kleineren und grösseren, nicht sehr harten gelben Körnern, welche bei der chemischen Untersuchung als Schwefelarsenik erkannt wurden, und welche also, allem Anscheine nach, eine Einmengung in dem oberen pulverförmigen oder sandartigen Theil der Erdrinde ausmachten.

Da alle Gegenden von Ostindien, aus welchen Gummilack kommt, wegen ihres ungesunden Clima's berüchtigt sind, welches bei den dahin Reisenden eine grosse Sterblichkeit bewirkt, und in gewissen Fällen auch auf die von Kindheit an daran gewöhnten Eingebornen nicht ohne allen Einfluss ist, so hält es Buchner für wahrscheinlich, dass der Staub von Schwefelarsenik, welchen die Luft in diesen Gegenden umherführt, dies veranlasse. Diese Vermuthung verdient Aufmerksamkeit, besonders für die englischen Gelehrten, welche vor allen anderen Gelegenheit haben, diese Gegenden selbst zu besuchen, und welche sich an Ort und Stelle von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugen können, deren völlige Erforschung von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Bekanntlich färbt sich das Guajacharz durch oxydirende Einflüsse blau, welche Farbe es durch reducirende Einflüsse wieder verliert. Der chemische Verlauf dabei verdient wohl eine ausführliche Untersuchung, welche sicher sehr wichtige Resultate geben wird. Guajacharz.

Ohne den Einfluss des directen Sonnenlichts färbt es sich durch den Sauerstoff der Luft nicht blau. Schönbein [1]) hat jedoch gezeigt, dass es durch Ozon sogleich blau wird, so wohl wenn dieses beim Leuchten des Phosphors in feuchter Luft als auch

1) Poggend. Ann. LXVII. 97. 99.

beim langsamen Verbrennen des Aethers an einer erhitzten Spirale von Platindraht hervorgebracht wird. Osann [1]) hat gezeigt, dass eine Lösung des Guajacharzes in Alkohol, welche mit Kochsalz gesättigt worden ist, um sie leitender zu machen, so leicht und stark um den positiven Leiter eines hydroëlektrischen Stroms blau wird, dass sie als ein eben so empfindliches Reagens auf das Vorhandensein eines solchen Stroms angewandt werden kann, wie Jodkaliumkleister.

Jalappenharz. Das Jalappenharz wird häufig mit Guajacharz verfälscht. Die Farben-Veränderung des letzteren durch Oxydation dient als Reagens zur Entdeckung dieser Einmengung. De Smedt [2]) hat gezeigt, dass ein so verfälschtes Jalappenharz, wenn man es in Alkohol auflöst und die Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron vermischt, einen grünen Niederschlag gibt, welcher selbst bei einer Einmengung von $\frac{1}{320}$ Guajacharz noch bemerkbar ist. Dieselbe Reaction lässt sich auch zur Entdeckung einer ähnlichen Verfälschung anderer Harze, z. B. des Scammoneums anwenden.

Harz von Xanthorrhoea hastilis. Stenhouse [2]) hat ein Harz untersucht, welches in England Yellow gum genannt wird. Es wird von Australien dahin geführt, und fliesst aus Xanthorrhoea hastilis, einem Baum, welcher in die Familie der Liliaceen gehört, und welcher reichlich in der Umgegend von Sidney wächst. Es kommt in ziemlich grossen Stücken vor, welche jedoch meistens zu einem groben Pulver zerstückelt sind, eine rothgelbe Farbe haben, ähnlich der des Gummigutts, und ein grün-

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 372.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 357.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LVII, 84.

gelbes Pulver geben. Es besitzt einen angenehmen Geruch, welcher von einem geringen Gehalt an ätherischem Oel herrührt, ähnlich dem von Tolubalsam. Es schmilzt leicht und riecht dann stärker, ist unlöslich in Waser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus der Lösung in Alkohol erhält man nichts Krystallisirbares. Von Kalihydrat wird es mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst, und wird die filtrirte Lösung warm mit Salzsäure ausgefällt, so bleibt in der noch warm filtrirten Lösung Zimmtsäure und ein wenig Benzoesäure aufgelöst, welche daraus krystallisirt, aber braunroth gefärbt erhalten werden, worauf man sie durch Auflösen in warmem Spiritus farblos bekommt, indem das Färbende in der Mutterlauge bleibt. Die Benzoesäure beträgt nur einen geringen Theil davon.

Das Harz bildet mit Salpetersäure eine so grosse Menge von Pikrinsalpetersäure, dass, wenn es sich um die Bereitung einer grösseren Quantität von dieser Säure handelt, z. B. für die angegebene Anwendung ihres Kalisalzes als wirksames Frostmittel, das Yellow. gum das billigste Material für die Hervorbringung sein würde.

Wird das Harz für sich destillirt, so gibt es eine geringe Quantität von einem leichten, neutralen, flüchtigen Oele, dagegen aber eine grosse Menge von einem schweren und sauren, welches nach Kreosot riecht. Destillrt man diese mit einer hinreichenden Quantität Kalilauge, so geht das leichte allein über, welches alle Eigenschaften von Cinnamen hat, dem Product von der Zerstörung der Zimmtsäure und Benzoesäure. Das schwerere bleibt mit dem Kali verbunden zurück, und hat nach der Abscheidung davon die Eigenschaften der Phanolsäure (Carbolsäure).

Harz auf reifen Früchten.

Berthemot [1]) hat die weisse, wachsähnliche Bedeckung untersucht, welche die Schale der reifen fleischigen Früchte von den Gattungen Pyrus, Prunus und Vitis überzieht, und hat gefunden, dass sie ein Harz von eigenthümlicher Art ist.

Auf der unreifen Frucht ist es mit der Epidermis der Schale innig verwebt, aber auf der reifen Frucht liegt es wie eine pulverförmige Bedeckung aussen darauf.

Er trennt es von der reifen Frucht auf die Weise, dass er die Früchte (Pflaumen) vorsichtig in einen cylindrischen Trichter legt, dessen Röhre in einer Flasche steht. Darauf lässt er reinen (alkoholfreien) Aether tropfenweise auf die obersten fallen, von denen er dann allmälig hinabfliesst und das Harz auflöst. Wenn sich dieses davon abgelöst hat, so bekommt die Oberfläche der Früchte ein glänzendes Ansehen.

Die Aetherlösung wird im Wasserbade abdestillirt, wobei sie das Harz in Gestalt einer weissen erdigen Masse zurücklässt. — Alkohol löst es ebenfalls ab, aber er zieht zugleich auch andere Bestandtheile aus der Schale mit aus, gewöhnlich einen rothen Farbstoff, so dass er beim Verdunsten eine trübe, concentrirte, zähe Lösung zurücklässt, welche aber nach dem völligen Eintrocknen erdig ist. Enthält der Aether Alkohol, so erhält man beim Verdunsten denselben zähen Rückstand.

Dieses Harz ist farblos, pulverförmig, geschmack- und geruchlos. Beim Erwärmen erweicht es nicht und backt auch nicht zusammen, sondern es schmilzt auf ein Mal bei + 250°, aber es färbt sich dann

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 177.

braun und erstarrt wieder zu einer amorphen, spröden Masse, die sich leicht zerbröckeln lässt, und welche durch Reiben elektrisch wird. Bei der trocknen Destillation lässt es Kohle zurück, und gibt dabei ein brenzliches Oel, welches in der Vorlage erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von warmen fetten und flüchtigen Oelen wird es etwas aufgelöst, aber beim Erkalten scheidet es sich wieder pulverförmig ab. Von kaustischen Alkalien wird es nicht angegriffen. Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe auf, und Wasser scheidet es schmutzig gefärbt wieder ab. Salpetersäure greift es schwierig an, aber es zersetzt die Säure in der Wärme und gibt eine brandgelbe Lösung, durch deren Verdunsten keine Krystalle erhalten werden, sondern eine amorphe Säure, welche nach dem Sättigen mit Ammoniak einen Moschusgeruch hat. Das Ammoniaksalz ist ebenfalls amorph.

Reinsch [1]) hat einige Versuche mit Asa foetida beschrieben, betreffend besonders die Behandlung derselben mit Kalkhydrat, wonach es aussieht, als würde sie zersetzt in ein Harz, welches mit dem Kalk eine in Wasser lösliche Verbindung bildet, und in ein anderes, welches dabei nicht aufgelöst wird. Dies gleicht dem ersten Beginn einer analytischen Untersuchung, unterbrochen und doch beschrieben. **Asa foetida.**

Oberdörffer [2]) hat auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass Copaivabalsam, so wie er gegenwärtig von Mexico aus, wo er gewonnen wird, in den Handel kommt, häufig viel dünnflüssiger und **Copaivabalsam.**

1) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 262.

2) Archiv d. Pharm. XLV, 172.

heller gefärbt ist, als früher, so dass die älteren Angaben darüber nicht wohl damit übereinstimmen, besonders in Betreff des Gehalts an flüchtigem Oel, der viel grösser ist. Diese Umstände sind jedoch nicht die Folge einer Verfälschung, sondern sie rühren entweder davon her, dass er von jüngeren Bäumen gewonnen wird, oder davon, dass man ihn besser verwahrt und rascher in den Handel bringt. Der helle, leichtflüssige Copaivabalsam hält alle Prüfungen auf Echtheit aus, mit dem Unterschiede, dass bei seiner Auflösung in wasserfreiem Alkohol einige weisse Flocken ungelöst zurücklässt, welche anfangs oben auf schwimmen, aber nachher zu Boden sinken und verhärten. Die Quantität davon ist gering. Nach dem Auswaschen mit Alkohol sind sie ein eigenthümlicher harzartiger Körper, welcher schmelzbar ist und ohne Rückstand verbrennt. Er ist in Alkohol und in Aether unlöslich, aber auflöslich in Petroleum, und scheint ein eigenthümliches Harz zu sein.

Styrol oder Cinnamen.

E. Kopp[1]) hat die Destillationsproducte von zimmtsaurem Kupferoxyd untersucht, und hat gefunden, dass sie, ausser übergegangener Zimmtsäure, von einem flüchtigen Oele ausgemacht werden, welches nach gehöriger Reinigung mit dem flüchtigen Oele identisch ist, welches aus Styrax liquidus (Jahresb. 1847, S. 652) erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist dieselbe, und es bringt mit Brom Styrolbromür, mit Salpetersäure Nitrostyrol, und bei der Destillation Metastyrol hervor.

Dieselben Versuche sind auf Liebig's Veranlassung von Hempel[2]) mit völlig denselben Resultaten

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 280.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 316.

angestellt worden, aber ohne der Versuche von Kopp mit einem Wort zu erwähnen, welche in den Comptes rendus am 22 December 1845 publicirt und in dem ersten Märzhefte von 1846 des Journals für practische Chemie von Erdmann übersetzt worden sind, während Hempel's Versuche erst in dem Septemberhefte von Liebig's Annalen mitgetheilt werden. Hempel schlägt vor, den Namen Styrol mit Cinnamol zu vertauschen, aber dieser Vorschlag verdient keine Berücksichtigung. Styrol ist ein gut gewählter Name für das flüchtige Oel im Storax liquidus. Auf welche Weise dasselbe auch als Verwandlungsproduct künstlich aus anderen Stoffen mag hervorgebracht werden können, so darf dies doch keine Veranlassung geben, den Namen zu verändern.

Farbstoffe. Saflor. Gelber Farbstoff desselben.

Schlieper [1]) hat die Farbstoffe des Saflors untersucht. Er zog 4 Pfund davon mit kaltem Wasser aus, so lange sich dieses bemerkenswerth färbte, versetzte die gelbe Flüssigkeit mit Essigsäure und fällte sie dann mit einer Lösung von Bleizucker im Ueberschuss, wodurch Pflanzensäuren und Albumin abgeschieden wurden, welche mit dem Bleioxyd unlösliche Verbindungen geben. Diese wurden abfiltrirt und darauf die Verbindung des gelben Farbstoffs mit Bleioxyd durch Sättigen der freien Essigsäure mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag war flockig, voluminös und orangegelb. Beim Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff blieb der grösste Theil von dem Farbstoff mit dem Schwefelblei in Verbindung, so dass er aus diesem mit Alkali ausgezogen werden musste, welches eine dunkelbraune Lösung gab.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 357.

Der Niederschlag wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, aber dabei war es erforderlich, die Lösung sehr genau gegen Luftwechsel zu schützen, weil der Farbstoff Neigung hat, sich zu oxydiren, dadurch einen Stich ins Braune zu bekommen und sich in Gestalt eines braunen Absatzes niederzuschlagen. Der Ueberschuss an hinzugesetzter Schwefelsäure wurde durch vorsichtig hinzugetropften essigsauren Baryt weggenommen und die darauf filtrirte Flüssigkeit in einer Retorte bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Dann wurde wasserfreier Alkohol zugesetzt, welcher Gummi und Albumin in Gestalt eines graugelben Coagulums ausfällte. Die davon abfiltrirte Alkohollösung wurde bis zur Syrupdicke abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt, welches einen braunen Absatz ungelöst zurückliess, und den Farbstoff mit schön dunkelgelber Farbe auflöste. Die erhaltene Lösung reagirte sauer. Beim Verdunsten wird das darin Aufgelöste extractähnlich, aber es bildet sich dabei von Neuem viel Absatz, wenn es in der Luft geschieht. Es wird nicht angeführt, ob das Verdunsten im luftleeren Raume ausgeführt wurde, und ob Versuche angestellt wurden zu bestimmen, ob die saure Reaction der Essigsäure angehört, oder ob eine andere Säure darin eingemengt vorhanden war, oder ob der gelbe Farbstoff für sich eine wirkliche Säure ist, oder ob diese Eigenschaft dem zum Theil noch darin aufgelösten Absatz zukommt.

Um einen Begriff von der Zusammensetzung dieses Körpers in seiner Verbindung mit Bleioxyd zu erhalten, worin er sich nicht durch die Luft verändert, wurde die gelbe Lösung mit Essigsäure vermischt und darauf eine Lösung von Bleizucker hinzu-

gesetzt, welche den Absatz mit schmutzig brauner Farbe ausfällte und die Lösung rein gelb gefärbt zurückliess, woraus dann durch kaustisches Ammoniak (es wird nicht angeführt, ob dieses einer Prüfung unterworfen worden war, um sich zu versicheren, dass es absolut frei von Kohlensäure war) die Verbindung des gelben Farbstoffs mit Bleioxyd in dunkelgelben, voluminösen Flocken niedergeschlagen wurde. Diese wurden nach dem Waschen und Trocknen bei + 100° analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,85	24	18,40
Wasserstoff	1,92	30	1,92
Sauerstoff	16,62	15	15,39
Bleioxyd	63,61	6	64,26

Das Resultat der Berechnung stimmt nicht gut mit dem des Versuchs, aber Schlieper bemerkt, dass es nur den Zweck habe, dasselbe mit dem der Analyse der Verbindung des Absatzes mit Bleioxyd zu vergleichen, welche gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,42	24	38,75
Wasserstoff	3,21	24	3,23
Sauerstoff	28,95	13	28,01
Bleioxyd	29,42	1	30,01

Es zeigt sich daraus, dass 1 Atom $C^{24}H^{24}O^{13}$ aus 1 Atom $C^{24}H^{30}O^{15}$ auf die Weise entstanden ist, dass aus dem letzteren 2 Atome Sauerstoff und 6 Atome Wasserstoff ausgetreten sind, und dass sich dabei 2 Atome Wasserstoff auf Kosten der Luft oxydirt haben.

Rother Farbstoff desselben. Carthanin.

Der ausgezogene Saflor wurde darauf mit einer Lösung von 1 Theil kohlensaurem Natron in 5⅜ Th. Wasser zu einem dicken Brei angerührt und dieser einige Stunden lang sich selbst überlassen, worauf die Flüssigkeit ausgepresst wurde. Diese Lösung war roth und der rückständige Saflor schmutzig gelb. Die klare Lösung wurde genau mit Essigsäure neutralisirt und dann reine, ausgewaschene Baumwolle hineingelegt, auf die sich dann der Farbstoff niederschlug, in Folge derselben Vereinigungskraft, welche das Färben, die Fällung auf Kohle, auf Schwefelblei u. s. w. begründet. Aber da hierdurch freies Alkali entstand, so hört das Absetzen des Farbstoffs auf, wenn nicht dieses freie Alkali von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Essigsäure gesättigt wird. Nach 24 Stunden war der Farbstoff auf diese Weise ausgefällt, und die übrig gebliebene gelbrothe Lösung enthielt dann kein Carthamin mehr. Die Baumwolle wurde ausgewaschen und in eine Lösung von 1 Theil krystallisirten kohlensauren Natrons in 19 Th. destillirten Wassers gelegt, worin sie in einer angefüllten und verschlossenen Flasche, um dadurch die zersetzende Einwirkung der Luft zu verhindern, ½ Stunde lang liegen gelassen wurde. Dann wurde die Lösung, welche klar und dunkel rothgelb war, abgegossen und sogleich mit einer Lösung von Citronensäure schwach übersättigt, wodurch das Carthamin mit karmoisinrother Farbe niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wurde ein Paar Mal durch Abgiessen ausgewaschen. Aber sobald das Salz ausgewaschen ist, schlämmt sich das Carthamin in dem reinen Wasser auf, wodurch dieses schleimig wird und sich nur schwierig filtriren lässt, weil das Carthamin mit durch das Filtrum geht. Beim Trocknen legt es sich ganz

fest auf das Papier an, welches sich zuletzt mit einem dunkelgrünen, metallisch schillernden Ueberzug bedeckt.

Es wurde dann von dem Papiere mit starkem Alkohol abgelöst, worin es jedoch nicht sehr leicht löslich ist. Von dieser Lösung wurde zuerst ein grosser Theil des Alkohols abdestillirt, und der Rückstand, welcher fast schwarzroth war, dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure weiter verdunstet. Das Carthamin schied sich dabei an der Oberfläche in Gestalt einer dunklen, grün schillernden Rinde ab, die von Zeit zu Zeit niederfiel und durch eine neue ersetzt wurde. Die Mutterlauge, welche rothgelb war, wurde abgegossen und das Carthamin gut ausgewaschen, was jetzt leicht geschah und fortgesetzt wurde, bis das Wasser anfing, mit einer rein rothen Farbe durchzugehen. Diese Rinden sehen ganz krystallisirt aus, aber ein Vergrösserungsglas zeigte, dass sie nur zusammenverwebte, amorphe Massen waren. Nach dem Trocknen ist das Carthamin ein schwarzgrünes, dichtes, körniges Pulver, welches durch Reiben Metallglanz annimmt, und als feines Pulver ist es roth. In sehr dünnen Schichten zeigt es beim Durchsehen eine schöne Purpurfarbe. In Wasser ist es sehr wenig löslich, so dass dieses sich dadurch nur schwach roth färbt, und in salzhaltigem Wasser ist es unauflöslich. Besser löst es sich in Alkohol, welcher es beim Verdunsten in Gestalt einer schönen, metallisch glänzenden, grünen Haut zurücklässt. In Aether ist es vollkommen unauflöslich. Es löst sich nach allen Verhältnissen in kohlensauren und kaustischen Alkalien, deren alkalische Eigenschaften dadurch nicht im Geringsten neutralisirt werden.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,90	14	56,75
Wasserstoff	5,61	16	5,40
Sauerstoff	37,49	7	37,85

Wurde es in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Bleizucker versetzt, so schlug sich eine dunkelbraune Bleioxydverbindung nieder, welche jedoch nach verschiedenen Bereitungen ungleiche Quantitäten von Bleioxyd enthielt, die aber bei der Analyse durch Verbrennung für das Carthamin dieselbe Formel gab, nämlich $C^{14}H^{16}O^{7}$. Das analysirte Bleioxydsalz enthielt 59,51 Proc. Bleioxyd, was sehr nahe der Formel $2\dot{P}b + C^{14}H^{16}O^{7}$ entspricht, so dass es also das angeführte Atomgewicht als bestätigend angesehen werden dürfte.

Das Carthamin vereinigt sich mit Alkalien und mit Barytwasser, und es wird davon aufgelöst, ohne dass es diese neutralisirt. Säuren scheiden es daraus unverändert wieder ab, wenn man sie sogleich hinzusetzt. Wird kaustisches Ammoniak mit so viel Carthamin gesättigt, als es auflösen kann, so gibt die Lösung dann mit Metallsalzen Niederschläge, welche Verbindungen von Carthamin mit Metalloxyden sind: Mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, mit Zinnchlorür einen gelbbraunen, welcher sich in Essigsäure so wie auch beim Erwärmen in der Mutterlauge auflöst, aber die Lösung enthält dann das Carthamin verändert; mit Quecksilberchlorid entsteht ein rother Niederschlag, welcher sich in freier Säure auflöst, und mit Kupferoxydsalzen ein brauner fast schwarzer, welcher Kupferoxydul und durch Oxydation verändertes Carthamin enthält.

Das Carthamin erleidet sehr leicht Verwandlungen. 1) Durch *Kochen* mit *Wasser* oder mit *Alkohol* geht es in einen gelben Körper über, welcher derselbe ist, wie der, welcher aus einer Carthaminlösung in Alkohol nach dem Abdestilliren in der Mutterlauge zurückblieb. Die Lösung, woraus sich Carthamin abgesetzt hatte, wurde durch Verdunsten concentrirt und dann einige Wochen lang in einem offenen Gefässe stehen gelassen, wobei eine geringe Quantität vom Carthamin niedergefallen war. Die davon abfiltrirte Lösung liess dann beim Verdunsten im Wasserbade eine dunkelbraune, gummiähnliche Masse zurück, die in der Luft feucht wurde, und welche beim Wiederauflösen einen sehr geringen braunen Absatz ungelöst zurückliess, welcher bei jeder neuen Verdunstung wieder gebildet wurde, aber stets in unbedeutender Menge.

Die gelbe Lösung wurde mit Essigsäure versetzt und dann mit einer Lösung von Bleizucker vermischt, bis sich der zugleich aufgelöste Absatz als eine dunkelgefärbte Bleioxyd-Verbindung ausgefällt hatte. Darauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und mit einer Lösung von Bleizucker, die mit kaustischem Ammoniak versetzt war, ausgefällt. Der Niederschlag, welcher hell orangegelb war, wurde ausgewaschen, bei + 100° getrocknet und analysirt, wobei er zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,40	14	51,53
Wasserstoff	4,59	14	4,29
Sauerstoff	44,84	9	44,18

Er ist also aus dem Carthamin dadurch entstanden, dass darin auf Kosten der Luft 2 Atome Wasserstoff

oxydirt und 2 Atome Sauerstoff davon aufgenommen worden sind.

2. In *Verbindung mit Alkali* wird das Carthamin allmälig in einen anderen gelben Körper verwandelt, welcher mehr Sauerstoff enthält, und eine huminartige Säure, und dies geschieht ziemlich rasch, wenn die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, aber diese Verwandlung kann durch Abschluss der Luft nicht völlig vermieden werden.

Eine Lösung von Carthamin in kaustischem Ammoniak gab, nachdem sie in der Luft gestanden hatte, bis sie völlig zerstört worden war, mit Essigsäure einen flockigen caffeebraunen Niederschlag und eine gelbe saure Auflösung, welche andeutet, dass die Flüssigkeit noch ein Verwandlungs-Product enthielt.

Die braune huminartige Säure gab braune lösliche Verbindungen mit Alkalien, woraus sie durch Säuren wieder abgeschieden wurde. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,95	28	53,67
Wasserstoff	5,60	34	5,44
Sauerstoff	41,45	16	40,89

Vermuthlich ist dieses = $\dot{H}$ + $C^{28}H^{32}O^{15}$, im Fall die etwas bedeutende Abweichung in dem berechneten Kohlengehalte nur ein Beobachtungsfehler ist. 2 Atome Carthamin haben sie durch Aufnahme von 2 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff gebildet.

Das in der sauren Flüssigkeit aufgelöste Verwandlungsproduct wurde, nachdem es durch eine Lösung von Bleizucker von einer Portion des vorhergehenden befreit worden war, welches mit brauner Farbe niedergeschlagen und dann abfiltrirt wurde, mit einem

Gemisch von Bleizucker und Ammoniak ausgefällt, wobei es einen grossflockigen, gelben Niederschlag bildete, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei + 100° analysirt wurde; er gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,20	28	49,12
Wasserstoff	4,02	28	4,09
Sauerstoff	46,78	20	46,79

Das Bleisalz enthielt 70,34 Proc. Bleioxyd, was sehr nahe der Formel $2\dot{P}b + C^{28}H^{28}O^{20}$ entspricht. Es ist aus 2 Atomen Cathamin, $C^{28}H^{32}O^{14}$, dadurch entstanden, dass darin 4 Atome Wasserstoff oxydirt und 6 Atome Sauerstoff aufgenommen worden sind. Betrachtet man es so, dass es nur die Hälfte der Anzahl von Atomen enthält, d. h. = $C^{14}H^{14}O^{10}$, so unterscheidet es sich von dem durch Alkohol gebildeten Product um 1 Atom Sauerstoff, welches mehr darin enthalten ist, wie in dem letzteren.

3. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Carthamin mit rother Farbe auf, ohne dass es durch Wasser wieder niedergeschlagen wird.

4. Durch *schweflige Säure* wird es verändert und mit gelber Farbe aufgelöst.

5. *Salpetersäure* wird dadurch in der Wärme zersetzt, und man erhält eine gelbe Flüssigkeit, welche mit Bleioxyd gelbe Verbindungen bildet.

Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 512, Preisser's Untersuchungen über das Carthamin und seine Zusammensetzung und Verwandlung an; zugleich mit den Zweifeln, welche diese Angaben über die Zuverlässigkeit derselben bei mir erregt hatten. Schlieper hat bei dieser Gelegenheit die Angaben von Preisser einer besonderen Prüfung unterworfen, und er hat dabei gezeigt, dass sie un-

richtig sind und ziemlich wie reine Erdichtung aussehen. Wird Carthaminbleioxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so sollte nach Preisser durch Reduction ein farbloses Carthamin gebildet werden, was sich in der Luft oxydirt und dabei wieder roth wird. Schlieper fand, dass das in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzte Carthaminbleioxyd ein schwach gelbliches Wasser gibt, welches weder eine Spur von Carthamin enthält noch hervorbringt, dass aber dagegen das Carthamin sowohl mit Alkohol als auch mit kohlensaurem Natron aus dem Schwefelblei mit rother Farbe ausgezogen werden kann. Seine analytischen Resultate nähern sich auf keine Weise denen von Preisser.

Döbereiner hatte angegeben, dass das Carthamin mit Natron ein farbloses krystallisirendes Salz hervorbringe, aber Schlieper konnte dieses nicht hervorbringen, und vermuthet daher, dass eine solche Verbindung durchaus nicht existirt. Schwefelammonium hat keine Wirkung auf Carthamin, es nimmt nicht Sauerstoff daraus weg und macht es nicht farblos.

Farbstoffe des Krapps.

Schiel [1]) hat einige Untersuchungen über die rothen Farbstoffe in der Krappwurzel (Rubia Tinctorum) bekannt gemacht. Die zu Mehl gemahlene Wurzel wurde nach gewöhnlichen Vorschriften zwei Tage lang in Wasser eingeweicht, die Flüssigkeit dann abgegossen und die Wurzel ausgepresst. Der gepresste Rückstand wurde darauf mit einer concentrirten Lösung von Alaun ausgekocht, die Abkochung filtrirt und erkalten lassen, wobei sie einen braunrothen Niederschlag (Krapproth gemengt mit einem dun-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 71.

kel gefärbten huminartigen Verwandlungsproduct, welches sich mit der Zeit in der Wurzel bildet) absetzte, welcher abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, welche Krapppurpur ausfällte, der sich gewöhnlich nach 24 Stunden aus einer nun noch schwach rothen Flüssigkeit absetzte.

Der *Krapppurpur* kann noch Krapproth enthalten und wurde daher durch Kochen in einer concentrirten Lösung von Alaun aufgelöst, woraus sich dann das Krapproth, wenn es vorhanden war, beim Erkalten niederschlug. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann wieder mit Schwefelsäure gefällt, der dadurch abgeschiedene Krapppurpur mit siedender verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, der Alkohol dem grösseren Theil nach wieder abdestillirt, und die rückständige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich der Farbstoff absetzte, mit Zurücklassung von vielleicht eingemengten fremden Stoffen in der Mutterlauge. Der so abgesetzte Farbstoff wurde in Aether aufgelöst, der Aether bis auf $\frac{1}{8}$ wieder abdestillirt und die Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sie den Purpur absetzte. Das Auflösen in Aether und Wiederabscheiden daraus wurde noch mehrere Male wiederholt, um den Farbstoff völlig rein zu bekommen. Krapppurpur.

Man erhält ihn dabei in Gestalt eines Pulvers. welches eine lebhafte fast kirschrothe Farbe hat. Er schmilzt und verflüchtigt sich dann, wobei er aber, wie es scheint, eine Veränderung erleidet. Schiel brachte den Krapppurpur in einen Platintiegel, setzte einen Trichter darüber, welcher mit zusammengewickeltem Papier ausgefüllt war, und erhitzte ihn dann mit vieler Vorsicht in einer Sandkapelle über einer

Lampe, wodurch sich der Farbstoff in kirschrothen Krystallen von 2½ Centimeter Länge sublimirte. Als der Versuch in einem kleinen Glaskolben durch Erhitzen in einem Oelbade geschah, so zeigte es sich, dass diese Sublimation bei + 225° stattfindet. Sowohl das Sublimat als auch der noch nicht sublimirte Theil haben jedoch dabei eine Zusammensetzungs-Veränderung erlitten. **Runge**, welcher ebenfalls die Beobachtung gemacht hat, dass sich der Krapp-Purpur sublimiren lässt, erhielt ihn jedoch nicht in Krystallen.

Der Krapppurpur löst sich wenig in kaltem Wasser, aber bedeutend mehr in siedendem, dagegen leicht in Alkohol und in Aether. Von Alkalien wird er mit tief rother Farbe aufgelöst, welche keinen Stich ins Violette hat, und Säuren scheiden ihn daraus in rothen Flocken wieder ab.

Nach dem Trocknen in einer Temperatur zwischen + 115° und + 120° wurde er zusammengesetzt gefunden aus;

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,709	28	56,418
Wasserstoff	3,430	20	3,348
Sauerstoff	39,861	15	40.234

Sublimirter Krapppurpur.

Sublimirter Krapppurpur. Wird der vorhergehende sublimirt, so bleibt immer ein kohliger Rückstand zurück, wie vorsichtig man auch dabei verfahren mag, und der Purpur verwandelt sich dabei in einen anderen Körper, selbst ehe er sich sublimirt hat. Dieser Körper löst sich nun in Alkali mit violetter Farbe, und mit derselben Farbe löst sich auch der nicht sublimirte Rückstand, welcher also eine ähnliche Veränderung erlitten hat. Er ist weit

weniger löslich in einer siedenden Lösung von Alaun, als vorher.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,613	28	53,800
Wasserstoff	5,190	32	5,116
Sauerstoff	42,197	16	40,994

Schiel hat sein gefundenes Resultat zu 53,30 Kohlenstoff berechnet, was einen Fehler in der Berechnung oder einen Druckfehler in den Zahlen voraussetzt, wovon es abgeleitet worden ist. Das Rechnungs-Resultat stimmt also hier nicht gut mit der Analyse. Aber mit Voraussetzung einer besseren Uebereinstimmung zeigt es sich, dass das Sublimat ein anderer Körper ist, entstanden aus dem ersteren durch Hinzufügung von 12 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, entnommen von einem zerstörten Theil, welcher Wasser, Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder beide gebildet und einen kohligen Rückstand zurückgelassen hat.

Krapproth ist der Körper, welcher aus der erkaltenden Lösung in der siedenden Alaunlösung niederfällt. Dieser Niederschlag wird mit Spiritus gekocht, der mit einer concentrirten Lösung von Alaun versetzt ist, woraus sich dann der Farbstoff in zwei Schichten absetzt, wovon die leichtere obere roth ist und vorsichtig mit einer Pipette weggenommen werden kann. Aber wie oft auch die zurückgebliebene untere Schicht in derselben Art aufgelöst und wieder abgeschieden wird, so erhält man doch immer zwei Schichten, eine rothe und eine braune, welche aber doch nichts anderes zu sein scheinen, als einerlei Farbstoff in einem ungleichen Aggregationszustande je nach der ungleichen Temperatur, wobei er niedergefallen

ist. Wenn man dann erkennt, dass die obere Schicht mit kaustischem Alkali eine rein violette Lösung gibt, so zeigt dies, dass man sie rein von Krapp-purpur hat. Er wird dann mit siedender verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen, und in siedendem Alkohol aufgelöst, wobei ein brauner Absatz zurückbleibt. Der Alkohol wird wieder abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich der grössere Theil des Farbstoffs daraus abgesetzt hat, von dem man die Mutterlauge abtropfen lässt. Dieses Auflösen in Aether und Wiederabscheiden daraus wird so oft wiederholt, bis das, was sich daraus absetzt, eine rein gelbe Farbe hat.

Es ist pulverförmig, schmilzt beim Erhitzen, und fängt bei + 225° an, sich in orangegelben Nadeln zu sublimiren, wobei es seine Zusammensetzung nicht verändert. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. In kaustischem Kali und Natron löst es sich mit violetter, und in kohlensaurem Alkali und Ammoniak mit rother Farbe. Durch Schwefelwasserstoff und durch Sulfhydrate verändert es seine Farbe nicht.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,254	28	67,509
Wasserstoff	3,930	18	3,605
Sauerstoff	28,816	9	28,886

Durch Hinzufügung von 2 Atomen Wasserstoff und 6 Atomen Sauerstoff verwandelt es sich in Krapp-Purpur, oder es bildet sich aus diesem durch einen entsprechenden Austritt.

Diese beiden Farbstoffe haben das mit einander gemeinschaftlich, dass wenn man sie mit Alkohol

durchfeuchtet und dann mit Wasser in kleinen Portionen nach einander übergiesst, sie sich darin auflösen.

Der Krapppurpur absorbirt in trockner Form keinen Sauerstoff. Schiel füllte eine kleine, vor der Lampe ausgeblasene und an beiden Enden zu einem feineren Rohr ausgezogene Kugel, welche Krapp-Roth enthielt, mit Sauerstoffgas, und als er dann das ausgezogene Ende zuschmelzen wollte, so explodirte die Kugel. Das Material war verbraucht, und daher konnte die Ursache davon nicht weiter erforscht werden.

Carotin.

Zeise[1]) hat den Farbstoff in den Möhren (Daucus Carota) untersucht. Man wählt die am stärksten gefärbten Möhren, zerreibt sie auf einem Reibeisen und presst den Saft aus. Dieser Saft wird filtrirt, mit der 4 bis 5fachen Menge Wassers vermischt, und dann mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Zu dieser Fällung ist nur sehr wenig Säure erforderlich. Der Niederschlag, welcher Albumin, Fett und Carotin enthält, wird ausgepresst, dann 1 bis 1½ Stunde lang mit Kalilauge gekocht, um das Fett in Seife zu verwandeln, welche abfiltrirt wird, und dann gewaschen. Das Carotin enthält dann noch ein Erdsalz von einer fetten Säure, welches durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Säure zieht dabei die Base aus, aber die fette Säure bleibt dem Carotin beigemengt. Sie wird davon entfernt, wenn man es mit einem schwächeren und darauf mit einem stärkeren Alkohol wäscht, trocknet und in rectificirtem

1) Ofversigt over det K. danske Vidensk. Selskabs Förhandl. i Aaret 1846, p. 101.

Schwefelkohlenstoff auflöst, welcher es in grosser Menge und mit bluthrother Farbe aufnimmt, während ein fremder Körper ungelöst bleibt. Der Schwefelkohlenstoff wird dann einem gewissen Theil nach wieder abdestillirt, die dadurch concentrirter gewordene Lösung mit Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Carotin in dem Maasse wie sich der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt, daraus in sehr kleinen, aber sehr schönen, kupferrothen Krystallen absetzt, welche mit Alkohol abgewaschen und getrocknet werden. Es hat einen sehr schwachen aber angenehmen Geruch, ist schwerer wie Wasser, schmilzt bei + 168° zu einem rothen durchsichtigen Liquidum, welches amorph, harzähnlich und dunkelroth erstarrt. Dabei verändert es etwas seine Eigenschaften. Bei + 287° wird es mit Entwickelung von sehr wenig Gas zerstört, während eine geringe Quantität von einem flüchtigen Oel übergeht und viel Kohle zurückbleibt. Beim Erhitzen in der Luft entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand. Das krystallisirte Carotin ist in Wasser unauflöslich, fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und in Aceton. Das amorphe ist in Alkohol und Aether viel auflöslicher, und die Lösung desselben, sowohl in diesen als auch in Schwefelkohlenstoff lässt es beim Verdunsten amorph und einem trocknen Firniss ähnlich zurück. Es besteht nach Zeise's Analyse aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	5	87,753
Wasserstoff	10	14,247

Es ist also isomerisch mit der grossen Anzahl von Körpern, welche polymerische Modificationen von $C\overset{-}{H}$ sind.

Trocknes Carotin nimmt kein Chlor auf, aber unter Wasser vereinigt es sich damit zu einem farblosen Körper, welcher unlöslich in Wasser ist, sich aber in Schwefelkohlenstoff und in Aether auflöst, welche ihn in Gestalt einer amorphen, farblosen, harzähnlichen Masse zurücklassen, worin sich keine Merkmahle von Krystallisation zeigen.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Digitalin.

Kosmann [1]) hat aus der blühenden Digitalis parviflora (lutea L.) Digitalin nach der von Homolle angegebenen Bereitungsmethode (Jahresb. 1847, S. 720) dargestellt und die Eigenschaften desselben mit den von Homolle angegebenen übereinstimmend gefunden. Als er dann die frischen Blätter von Pflanzen anwandte, von denen die Blumen abgefallen waren und welche anfingen, Samen anzusetzen, so bekam er ebenfalls Digitalin, aber gemengt mit einem Verwandlungs-Product davon, welches noch einen grossen Theil von den Eigenschaften des Digitalins besass, aber in Wasser löslich war. Nachdem das gerbsaure Digitalin durch Bleioxyd zersetzt worden war, wurde es mit Alkohol ausgezogen, welcher dann beim Verdunsten eine körnige gelbweisse Masse zurückliess, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzog, und welche äusserst bitter schmeckte. Aether löst daraus sehr wenig reines Digitalin auf. Wasser löst es dagegen leicht auf, mit Zurücklassung von unverändertem Digitalin in Gestalt eines weissen Pulvers. Beim Verdunsten der Lösung blieb es in Gestalt einer weissgelben schuppigen Masse zurück. Es gab mit Salzsäure dieselbe smaragdgrüne Farbe, wie Digitalin, und das Einnehmen eines einzigen Milligramms davon verminderte die Anzahl der Pulsschläge von 75 auf

1) Journ. de Ch. med. 3 S. II, 372.

50 in einer Minute. Kosmann glaubt, dass diese Veränderung in der Pflanze während des Ansetzens der Samen entstanden sei.

Ich erinnere hierbei an Nativelle's im vorigen Jahresberichte, S. 714, mitgetheilte Angabe über das von ihm bereitete Digitalin, welches ganz dieser Veränderung ähnlich war, und machte auf diesen merkwürdigen Körper aufmerksam, welcher sehr wohl eine vegetabilische Salzbase sein könne, wiewohl man bis jetzt daran verhindert worden sei, dieses zu bemerken, dadurch, dass man ihn immer mit Säure auf eine solche Weise behandelt hatte, dass er dadurch eine Verwandlung erleiden konnte. Die Fällung mit Gerbsäure ist allerdings kein entscheidender Beweis, weil sie auch mit anderen Körpern stattfindet; aber schon Homolle fand, dass das Digitalin beim Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniak gibt. Als Heilmittel wetteifert das Digitalin an Merkwürdigkeit mit jedem anderen Medicament, und es verdient von dieser Seite sehr, analysirt und seinen chemischen Eigenschaften nach richtig bestimmt zu werden.

Salicin in Digitalis purpurea.

Kosmann [1]) gibt an, dass er in der Digitalis purpurea einen anderen Körper gefunden habe, welcher, so weit man nach der Beschreibung urtheilen kann, Salicin zu sein scheint. Werden die Blätter mit einer geringen Quantität Wasser gekocht und die Abkochung siedend filtrirt, so setzt er sich beim Erkalten in schimmernden Schuppen daraus ab, welche sichtbar werden, wenn man die erkaltete Lösung im Sonnenlichte schüttelt. Man erhält ihn bei der Bereitung der Digitolsäure, S. 293 wobei er aus dem Niederschlage mit Bleiessig nach der Zersetzung des-

1) Journ. de Ch. med. 3 S. II, 381.

selben durch Schwefelwasserstoff von Alkohol neben der Digitolsäure ausgezogen wird, und nach der Auflösung dieser in Aether als eine darin unlösliche Masse zurückbleibt, aus welcher siedendes Wasser einen braunen Körper auszieht, mit Zurücklassung von weissen Flocken, welche durch Krystallisation aus einer gesättigten Lösung in siedendem Alkohol rein erhalten werden können. Sie schiessen in feinen Schuppen an, welche bitter schmecken und beim Kochen mit Wasser das schillernde Ansehen des Salicins hervorbringen, und die Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Kosmann hält sie für einen eigenthümlichen Körper, welchen er im Französischen mit dem Masculinum Digitalin benennt.

Bonjean[1]) hat das Mutterkorn, Secale cornutum, einer Untersuchung unterworfen, woraus er bekanntlich ein sehr wirksames Heilmittel bereitet und zum Verkauf hält, bekannt unter dem Namen *Ergotina solubilis*, dessen Bereitung er aber nicht veröffentlicht hat. Er hat gezeigt, dass der Körper, welchen Wiggers Ergotin genannt hat (Jahresb. 1834, S. 319), und welcher auch nach dessen Vorschrift erhalten wird, nach gehöriger Reinigung durchaus nicht die medicinischen Eigenschaften besitzt, welche das Secale cornutum auszeichnen. Dieser wirksame Stoff ist ganz und gar in dem Wasserextract des Mutterkorns enthalten, welches auf die Weise bereitet wird, dass man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung dann bis auf + 60° erhitzt, wobei das Albumin darin coagulirt. Die Flüssigkeit wird dann davon abfiltrirt und im Wasserbade bis zu einem Ex- Ergotin.

1) Traité théor. et pract. de l'ergot de Seigle etc. par J. Bonjean, Turin, Pomba et succes. 1845.

tract verdunstet, welches 13¼ Proc. vom Gewicht des angewandten Mutterkorns beträgt. Es ist braunroth und enthält das gewöhnliche, dem Fleischextract ähnliche Extract der Schwämme, Gummi, Zucker, und es gibt nach gehöriger Behandlung die Hälfte seines Gewichts an medicinisch wirksamem Ergotin. Er fügt hinzu [1]: „Die Methode, nach welcher es von den nicht wirksamen Bestandtheilen befreit wird, bewahre ich bis auf Weiteres als mein Privilegium."

Dieses gereinigte Ergotin, wenn es auch nicht glückte dasselbe völlig zu reinigen, sondern nur etwa so, wie das rohe Emetin, hat folgende Eigenschaften: Es ist amorph, extractförmig, in Masse gesehen braun und in dünnen Schichten, blutroth, weich, hat einen angenehmen Bratengeruch, schmeckt scharf und bitter, löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist schön roth, klar und durchsichtig. Es ist unlöslich in Alkohol und wird durch diesen aus einer Lösung in Wasser gefällt, wenn man viel davon zusetzt. In Aether ist es ganz unauflöslich. — Es ist ein blutstillendes Heilmittel von grosser Wirksamkeit, so wohl innerlich als auch äusserlich auf durchschnittenen Pulsadern, und es bringt zur Contraction der Gebärmutter bei Geburten die bekannten Wirkungen hervor, ohne im Geringsten giftig zu wirken, wie dies mit dem Pulver von Mutterkorn stattfindet, wovon die Ursache, wie schon S. 437 angeführt worden ist, in dem eigenthümlichen fetten Oele liegt, welches bei Bonjean's Methode vollkommen abgeschieden wird.

Lactucon. Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 460, ei-

---

1) Traité théor. et prat. de l'ergot de Seigle etc. par J. Bonjean, Turin, Pomba et succes. 1845.

nes krystallisirenden Körpers, welchen Pagenstecher in Lactuca sativa gefunden hatte, und im Jahresberichte 1845, S. 522, eines Bestandtheils, welchen Aubergier darin fand. Einen anderen, wie es scheint, davon verschiedenen Körper hat Le Noir[1]) in dem eingetrockneten Milchsafte von Lactuca virosa gefunden. Er hat ihn *Lactucon* genannt. Dieser Saft wird aus Einschnitten in die Lactuca virosa, welche in der Moselgegend reichlich wild wächst, ganz so erhalten, wie man Opium sammelt, und kommt in den Apotheken der Rheingegenden in ½ Zoll grossen quadratischen Stücken vor, welche aussen braun und im Inneren weiss sind. Diese wurden zerkleinert, mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol siedend abfiltrirt, worauf er beim Erkalten eine warzenförmige Krystallisation absetzte, welche wieder in siedenden Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle behandelt wurde, um einen Farbstoff und einen bitteren Körper wegzunehmen. Das dann beim Erkalten daraus anschiessende Lactucon wurde noch durch ein Paar Umkrystallisirungen gereinigt.

Es bildet feine, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, welche, wenn sie weniger rein sind, sich zu Warzen vereinigen. Am besten schiesst es aus Petroleum an. Es ist geschmack- und geruchlos, und zeigt keine bemerkbare Wirkungen auf den Organismus. Es schmilzt zwischen + 150° und + 200° und erstarrt dann durchsichtig wie Glas. In einem Strom von Kohlensäuregas lässt es sich überdestilliren, aber in einer Retorte, welche Luft enthält, kriecht es theils an dem Glase hinauf, theils wird es zerstört, wobei es sehr viel Essigsäure gibt. Beim Er-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 83.

hitzen riecht es wie geschmolzenes Kautschuck. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es ist völlig neutral und vereinigt sich nicht mit anderen Körpern. Chlor wirkt nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,18	40	81,12
Wasserstoff	10,91	64	10,78
Sauerstoff	7,91	3	8,10

In seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich vom Betulin um 1 Aequivalent Wasserstoff.

Esenbeckin. Winckler [1]) hat die Rinde von Esenbeckia febrifuga untersucht und in dieser, ausser Chinovasäure, zwei von einander verschiedene Körper gefunden, wovon er den einen, welcher krystallisirt erhalten werden kann, *Esenbeckin* genannt hat.

1. Wurde das Pulver von der Rinde mit Aether ausgezogen, der grössere Theil des Aethers von der erhaltenen Lösung wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit von einem dabei abgesetzten grünlichen Kautschuck abgegossen und verdunstet, so liess sie eine braungrüne fettige Masse zurück, woraus Alkohol den bitteren Bestandtheil auszog, mit Zurücklassung eines braungrünen, geschmacklosen Fetts. Die Lösung in Alkohol liess beim Verdunsten eine blassgelbe amorphe Masse zurück, aus welcher kaustisches Ammoniak die Chinovasäure auszog, mit Zurücklassung eines pulverförmigen, fast weissen bitteren Körpers, welcher einen sehr bitteren Geschmack besitzt, in Wasser unauflöslich ist, sich aber in Alkohol und in Aether auflöst, und welcher nach dem

1) Buchn. Repert. XLI, 314.

Verdunsten aus diesen Lösungen in Gestalt eines weissen, erdigen, abfärbenden Pulvers zurückbleibt. Es ist völlig neutral.

2. Wird die mit Aether ausgezogene Rinde mit 80 procentigem Alkohol so lange behandelt, als dieser noch etwas auflöst, und die Lösung im Wasserbade abdestillirt, so lässt sie eine dunkelgelbbraune, harzähnliche Masse zurück. Diese wurde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron digerirt, bis diese noch concentrirter geworden war, wo sie dann eine braune Farbe und einen bitteren Geschmack hatte. Sie wurde abgegossen und kalt mit Aether behandelt, so lange dieser noch etwas auszog. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb dasselbe Gemenge von Chinovasäure und dem bitteren Körper zurück, wie in 1.

Nachdem diese ausgezogen worden waren, wurde die Salzlösung eingetrocknet und der Rückstand mit 90 procentigem Alkohol behandelt, welcher davon eine sehr dunkelbraune Farbe annahm, die so weit durch Thierkohle weggenommen werden konnte, dass die Lösung nur noch goldgelb war, und beim Verdunsten eine fast weisse, amorphe, bitter schmeckende Masse zurückliess. Diese wurde in einer geringeren Quantität starken Alkohols aufgelöst und die Lösung mit Aether vermischt, so lange dadurch Trübung stattfand. Das Ausgefällte sammelte sich zu einem braungelben Syrup an, welcher sich im Laufe einiger Tage mit Krystallen anfüllte, welche sich mit einem Gemenge von Alkohol und Aether sehr gut auswaschen liessen, und welche dann das Esenbeckin sind.

Diese Krystalle sind blättrig, höchst ähnlich dem Amygdalin, schmecken stark, aber rein und nicht unangenehm bitter, lösen sich in Wasser und in Al-

kohol aber nicht in Aether. Sie sind völlig neutral, vereinigen sich nicht mit anderen Körpern und ihre Lösung wird nicht durch Gerbsäure, so wie auch nicht durch Blei- und Silbersalze getrübt.

Glycyrrhizin. Lade [1]) hat eine sehr schöne Untersuchung über den Lakrizzucker oder das sogenannte Glycyrrhizin angestellt, welches wohl wegen der ihm mangelnden Gährungs-Fähigkeit eben so wenig zu den Zuckerarten gezählt werden darf, wie z. B. Orcin. Er zog ihn aus der Süssholzwurzel mit kaltem Wasser aus, verdunstete die Lösung, filtrirte ein dabei gebildetes grünliches Coagulum ab und fällte das Glycyrrhizin mit einer Säure, gewöhnlich mit Schwefelsäure aus, knetete den erhaltenen Niederschlag zuerst mit saurem Wasser, um ihn von der Mutterlauge zu befreien, und darauf mit reinem Wasser, und es glückte ihm zuletzt, dasselbe dadurch so völlig von der Säure zu befreien, dass, wenn es mit kohlensaurem Kalk gemengt und dann verbrannt wurde, die zurückbleibende Kalkerde keine Spur von Gyps enthielt. Auf diese Weise hatte er es sowohl frei von Säure als auch von unorganischen Basen erhalten, so dass es beim Verbrennen nur eine äusserst geringe Spur von Asche zurückliess.

Er gibt an, dass sich das so von ihm gereinigte Glycyrrhizin schwer in kaltem Wasser auflöst, aber viel reichlicher in siedendem Wasser, womit es eine Lösung bildet, welche beim Erkalten zu einer klaren braunen Gelée erstarrt. Viel leichter löst es sich in Alkohol und aus dieser Lösung bleibt es beim Verdunsten in Gestalt einer glänzend braunen, durchsichtigen Masse zurück, welche sich nach dem Trocknen

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 224.

zu Pulver zerreiben lässt, welches eine braungelbe Farbe hat. Diese Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Seine braune Farbe kann nicht durch Thierkohle vermindert werden, daher er sie als demselselben angehörig betrachtet [1]). Reine Thierkohle fällt aus den Lösungen kein Glycyrrhizin, aber das, was noch Basen oder phosphorsauren Kalk enthält, vereinigt sich mit der Kohle, so dass die Lösung farblos und geschmacklos wird.

Das Glycyrrhizin hat, wie schon früher bekannt war, eine grosse Neigung sich mit Alkalien, Erden und Metalloxyden zu vereinigen, und es scheint daher mehr in die Reihe der Säuren zu gehören, als in eine andere Abtheilung von Pflanzenstoffen.

Lade glaubt, dass es in der Süssholzwurzel mit Ammoniak und mit Kalk verbunden vorkomme und dass es dadurch in Wasser leichter löslich sei, als im reinen und freien Zustande. Die Ursache seiner Fällung durch Säuren bestehe dann in der Vereinigung der Säure mit Basen und in der nachherigen Unlöslichkeit des Glycyrrhizins im sauren Wasser. Die Verbindung, welche es mit der Säure eingeht, ist sehr lose, so dass sie sich nicht auf einen bestimmten Punkt bringen lässt, weil die Säure völlig durch Wasser ausgewaschen werden kann.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, und Wasser fällt es nicht wieder aus. Durch eine anhaltende Digestion mit der

1) Hierbei dürfte die Bemerkung zu machen sein, dass das braune Glycyrrhizin wahrscheinlich ein Verwandlungs-Product von dem ursprünglichen ist, und dass es sich gewiss nicht so gefärbt in der frisch ausgezogenen Wurzel befindet. Sowohl ich als auch Vogel d. J. haben es klar gelblich gehabt. Vielleicht ist es in der Wurzel farblos.

verdünnten Säure verwandelt es sich nicht in Traubenzucker.

Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,10	18	61,062
Wasserstoff	7,39	26	7,327
Sauerstoff	31,51	7	31,611

Um dieses Resultat genauer zu beurtheilen, wurde das Glycyrrhizin in Spiritus aufgelöst und die Lösung kalt mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wurde mit Spiritus gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt, wobei er zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,46	18	37,596
Wasserstoff	4,37	24	4,164
Sauerstoff	18,37	6	16,683
Bleioxyd	39,80	1	41,557

Daraus zeigt es sich, dass das Glycyrrhizin in freiem Zustande aus $\dot{H} + C^{18}H^{24}O^{6}$ zusammengesetzt ist [1]).

Durch eine Verrechnung, deren Ursache nicht eingesehen werden kann, hat Lade den Wasserstoffgehalt niedriger berechnet, als ihn die Analyse gab, und er hat die Formel $\dot{H}^{2} + C^{36}H^{44}O^{12}$ aufgestellt, wofür er in beiden Analysen ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Wasserstoff mehr bekam, als die Rechnung voraussetzt, aber dagegen zu wenig Kohlenstoff. Dass der

1) Vogel's Analyse (Jahresb. 1844, S. 381) hatte 61,656 Kohlenstoff, 7,667 Wasserstoff und 30,667 Sauerstoff gegeben, wonach derselbe die Formel $C^{16}H^{25}O^{6}$ berechnete. In der Bleioxydverbindung fand er 41,589 Proc. Bleioxyd, was vollkommen der oben berechneten Zusammensetzung entspricht.

Gehalt an Bleioxyd bei der Analyse des Bleisalzes zu niedrig ausfiel, liegt darin, dass das Salz, wie wir sogleich sehen werden, beim Waschen eine bleioxydreichere Verbindung abgiebt und zuletzt in zweifachsaures Salz übergeht.

Wird der Blei-Niederschlag mit Wasser, anstatt mit Spiritus, gewaschen, bis es daraus keine Bleioxydverbindung mehr auszieht, so bleibt eine Verbindung zurück, welche ebenfalls analysirt wurde, und welche der Formel $\dot{P}b\ C^{18}H^{24}O^{6} + \dot{H}\ C^{18}H^{24}O^{6}$ entsprach, welche aber nach seiner Berechnung 0,46 Proc. Wasserstoff zu viel und 1,54 Proc. Kohlenstoff zu wenig gab. — Diese beiden Bleiverbindungen waren gelbe Pulver, im Aeusseren einander völlig ähnlich.

Als er eine kalte Infusion der Wurzel mit Kalkmilch vermischte und das Gemisch kochte bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, so bildete sich eine in der Flüssigkeit wenig lösliche basische Verbindung von Glycyrrhizin mit Kalkerde. Diese wurde gut ausgewaschen, mit Wasser angerührt, durch hineingeleitetes Kohlensäuregas zersetzt, die Lösung abfiltrirt, verdunstet, von dabei aufs Neue abgesetztem kohlensaurem Kalk befreit, und dann eingetrocknet. Dabei blieb eine lakrizähnliche Masse zurück, welche äusserst süss schmeckte, und in Alkohol ganz unauflöslich war. Aber sie konnte auf keinen bestimmten Verbindungspunkt mit Kalkerde gebracht werden. Vermuthlich war sie ein Gemenge von neutraler und basischer Verbindung.

Das Glycyrrhizin verwandelt sich auf eine eigenthümliche Weise durch stärkere und schwächere Salpetersäure (ob die Salpetersäure dabei mit Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt wird, ist nicht ange-

führt worden). Nach einigem Kochen fällt Wasser einen braungelben Körper aus, welcher nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen ein leichtes gelbes Pulver bildet, welches bitter schmeckt und sauer reagirt. Es löst sich wenig in Wasser auf, was jedoch einen bitteren Geschmack davon annimmt. Alkohol löst es auf und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Es wird auch von Aether aufgelöst. Es löst sich auch in Salpetersäure auf und wird beim Kochen durch diese nicht weiter verändert, sondern Wasser fällt es wieder aus. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entzündet sich dann und verbrennt wie Wachs. Es vereinigt sich mit Alkalien und bildet damit eine orangegelbe Lösung, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Die Verbindung mit Alkali gibt durch doppelte Zersetzung schwerlösliche Verbindungen mit Erden und Metalloxyden, welche sich beim Waschen einem Theil nach auflösen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,40	36	57,6
Wasserstoff	6,00	46	6,1
Sauerstoff	36,60	17	36,3

Das berechnete Resultat und die Formel können vielleicht nicht richtig sein, weil in den Analysen 0,1 bis 0,6 Procent Stickstoff gefunden wurde, welcher hier dem Sauerstoff zugefügt worden ist. Die Verbindung ist offenbar eine Säure, welche einen eigenthümlichen Namen und eine vollständigere Untersuchung verdient.

Aloë. E. Robiquet [1]) d. J. hat eine Untersuchung der Aloe socotrina mitgetheilt. Den eigenthümlichen Kör-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 167, 241.

per *Aloëtin*, dem die Aloe ihre Wirksamkeit verdankt, und von dem sie hauptsächlich ausgemacht wird, reinigt er auf folgende Weise: Die Aloe wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung im Wasserbade bis zur Hälfte verdunstet. Darauf wird essigsaures Bleioxyd im schwachen Ueberschuss hinzugesetzt, wodurch ein gefärbter Niederschlag entstand, welcher Bleioxyd enthielt, verbunden mit Galläpfelsäure, Ulminsäure und vielleicht auch mit Albumin. Die abfiltrirte Lösung wird darauf mit einer Lösung von Bleizucker, die mit Ammoniak vermischt worden ist, versetzt, wodurch rein orangegelb gefärbtes Aloetin-Bleioxyd niedergeschlagen wird. Dieses wird gut ausgewaschen, aber gehörig geschützt gegen den Einfluss des Sonnenlichts, weil es dadurch einen Stich ins Grüne bekommt, und dann in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgeschiedene Aloetin bildet hierbei mit dem Wasser eine farblose Lösung, die man im luftleeren Raume verdunstet, wobei es dann in Gestalt eines schwach gelblichen, durchsichtigen Firnisses zurückbleibt, welcher sich in fast farblosen amorphen Blättchen ablöst. Es lässt sich verbrennen, ohne dabei Asche zurückzulassen. Von Wasser und Alkohol wird es leicht, aber von Aether nur wenig aufgelöst. Diese Lösungen haben den bekannten Geschmack und die medicinischen Wirkungen der Aloe.

Er betrachtet es nach seinen Versuchen, deren Einzelheiten nicht mitgetheilt werden, aus $C^6H^{28}O^{10}$ zusammengesetzt.

Eine Lösung von Aloetin in Wasser färbt sich allmälig immer mehr braun, was aber ziemlich langsam geschieht, und man kann also, wenn die Veränderung ihr Maximum erreicht hat, die Lösung ver-

dunsten und das braune Product erhalten, dessen Natur jedoch nicht näher untersucht worden ist. Lässt man die Veränderung in der Luft fortdauern, worauf ein Paar Monate hingehen, so bekommt die Lösung eine purpurrothe Farbe, und sie hinterlässt dann beim Verdunsten einen ähnlich gefärbten Rückstand, welcher ebenfalls nicht weiter untersucht wurde. Beide Producte sind in der Aloe, so wie sie im Handel vorkommt, gebildet enthalten.

Robiquet's Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit den Verwandlungen der Aloe.

1. Durch *Salpetersäure*. In Betreff der durch Salpetersäure hervorgebrachten, eigenthümlichen, merkwürdigen Chrysamminsäure (Jahresb. 1843, S. 467) führt er als eine Erklärung von Schunck's dort S. 476 angeführten Versuchen, bei welchen diese Säure mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss behandelt wurde, folgende Thatsachen an, deren Einzelheiten jedoch nicht in der Abhandlung mitgetheilt sind, woraus diese Mittheilung entnommen ist, nämlich:

a) Zweifach-chrysamminsaures Ammoniumoxyd wird kalt durch Ammoniak in ein neutrales aminsaures Ammoniumoxydsalz verwandelt, welches er chrysammate d'ammoniaque nennt, und welches bestehen muss aus:

1 Atom chrysamminsaurem Amoniumoxyd


$= \dot{A}m + \ddot{\overline{N}}\ C^{15}H^{2}N^{2}O^{7}$

1 Atom Chrysamid $= NH^{2}\overline{N}\ C^{15}H^{2}N^{2}O^{7}$

Robiquet gibt dafür die Formel $(C^{30}H^{12}N^{10}O^{25}) + NH^{3}$, welche aber nicht richtig sein kann.

b) Wird dieses Salz bis zu + 100° erhitzt, so geht 1 Atom Ammoniak weg und die Säure bleibt wasserhaltig zurück, indem das Åm in dem ersten

Gliede in $\dot{H}$ verwandelt worden ist. Diese Säure nennt er *Chrysammaminsäure*, aber er beschreibt nicht die Eigenschaften derselben, vermuthlich weil er glaubt, dass sie in Schunck's Versuchen gegeben seien.

c) Die Chrysammaminsäure bildet, wenn man sie mit starken Basen oder Säuren behandelt, wieder Chrysamminsäure und Ammoniak, und d) kocht man die Chrysammaminsäure mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in einen Körper, welcher aus $C^{30}H^{4}N^{8}O^{25}$ besteht, und welchen er *Chrysammalid* nennt, in welchen sich auch die Chrysamminsäure durch Kochen mit starken Säuren verwandelt.

2. Durch *trockne Destillation mit Kalk.* Werden 2 Theile pulverisirter Aloe in einer Retorte mit 1 Th. feingeriebenen ungelöschten Kalks bei schwach vermehrter Hitze und mit stark abgekühlter tubulirter Vorlage destillirt, so entwickeln sich im Anfange sehr viele brennbare Gase, begleitet von einem Oel. Es bildet sich Wasser, welches den Kalk löscht; man muss daher, so bald man sieht, dass sich ein weisser Rauch zeigt, das Feuer wegnehmen, worauf die Hitze, welche dann durch das Löschen des Kalks hervorgebracht wird, lange Zeit hinreicht, die Operation zu unterhalten, und wenn sie dann wieder anfängt abzunehmen, so wird das Feuer vorsichtig wieder untergelegt. Sobald die starke Gasentwickelung nachgelassen hat, kommt bloss Oel, worauf man aber nur so stark feuern darf, dass dieses Oel nur tropfenweise übergeht. Wenn die Retorte im Boden anfängt zu glühen, so bekommt man nichts mehr von diesem Oel, welches das Hauptproduct der Destillation ist. Aloisol.

Dieses Oel nennt er *Aloisol*, indessen erhält man

davon nicht mehr als 1 Procent vom Gewicht der Aloe.

Es ist aber noch nicht rein. Man bringt das Uebergegangene in eine Flasche, welche ganz davon angefüllt und verschlossen wird. Nach 12 Stunden hat sich das Oel oben auf angesammelt, und auf dem Boden des Wassers, welches sich darunter befindet, hat sich gewöhnlich ein wenig von einem schwereren Oel angesammelt, welches nicht mehr flüchtig ist.

Das Aloisol wird abgenommen und mit Barytwasser geschüttelt, welches eine Säure wegnimmt, womit es gemengt ist, und welche durch die Berührung mit der Luft gebildet wird. Darauf wird es über Chlorcalcium in einer angefüllten Flasche getrocknet und dann für sich rectificirt, am besten in einem Apparate, welcher vorher mit Wasserstoffgas gefüllt worden ist, und durch welchen während der Destillation ein schwacher Strom von diesem Gas geleitet wird. Was bei einer Temperatur von $+ 130^0$ übergeht, ist reines Aloisol. Das nachfolgende ist weniger rein. Es muss in wohl angefüllten und nachher zugeschmolzenen Glasröhren aufgewahrt werden.

Das Aloisol ist farblos oder es hat einen schwachen Stich ins Gelbe, riecht stark und durchdringend, gleichzeitig an Amylalkohol und Bittermandelöl erinnernd. Sein Siedepunkt ist $+ 130^0$, specif. Gewicht $= 0{,}877$ bei $+ 15^0$, und es erstarrt nicht bei $- 20^0$. In Wasser ist es vollkommen unauflöslich, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei und unter 0^0 absorbirt es Ammoniakgas, welches ein Paar Grad darüber wieder weggeht. Wird es in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die Flüssigkeit schwach erwärmt, so fängt sie bald an das Silber zu Metall zu reduciren. Es

wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75, H = 12,5).

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,54	8	61,54
Wasserstoff	7,68	12	7,69
Sauerstoff	30,78	3	30,77

Robiquet hat nicht bemerkt, dass dieses die Zusammensetzung der wasserfreien Korksäure ist.

Verwandlungen. 1) Auf *Kosten der Luft.* Aloisolsäure. Giesst man auf den Boden einer cylindrischen Flasche eine Lösung von Kali, darüber mittelst eines Trichters, dessen Röhre auswärts gebogen ist, eine Schicht Wasser in der Art, dass es sich nicht mit dem Kali vermischt und in der obersten Schicht keine Spur Kali enthält, und oben auf dieses Wasser eine Schicht Aloisol, welches mit der Luft in Berührung bleibt, so sieht man bald, dass sich ein röthlicher ölartiger Körper bildet, welcher in dem Wasser hinabfliesst und darunter von dem Kali aufgelöst wird. Allmälig hat sich dann das Aloisol in diesen Körper verwandelt, welcher eine neue Säure ist, die Robiquet *Aloisolsäure* nennt. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn man das Aloisol in Wasser mit Chlor behandelt, wobei sich ausserdem nichts anderes als Salzsäure bildet. Die Aloisolsäure fällt dann in dem Maasse, wie sie sich bildet, in der Flüssigkeit zu Boden. Aus der Verbindung mit Kali wird sie durch Säuren ausgefällt.

Sie ist flüssig, ölähnlich, rothbraun, riecht nach Bibergeil, ist nicht flüchtig und fängt bei + 250° an, unter Kochen zersetzt zu werden. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sie ist eine schwache Säure; das damit gesättigte Kali reagirt noch alkalisch, und kohlensaures Kali löst sie ohne Entwickelung von Kohlensäure auf, in-

dem sich zweifach-kohlensäures Alkali bildet. Ihre Salze sind amorph. Das Barytsalz bildet eine weisse Erde, welche jedoch sauer reagirt. Nach völligem Austrocknen im luftleeren Raume zieht Aether die Säure von den Basen aus. Sie ist nicht analysirt worden.

Das jetzt Angeführte scheint darzulegen, dass die sogenannte Aloisolsäure nicht den Namen einer Säure erhalten muss, sondern dass sie den neutralen in Alkali löslichen Stoffen angehört. Aber Robiquet wollte aus unzureichenden Gründen zeigen, dass sein Aloisol ein Aldehyd sei und sich als solches in eine eigenthümliche Säure verwandele. Dieser Körper verändert sich ausserdem in Berührung mit Luft noch weiter, wobei er am Ende harzähnlich wird.

2) Durch *Chromsäure* in Wasser findet eine heftige Zersetzung statt, bei welcher sich Kohlensäuregas entwickelt und mit den weggehenden Dämpfen eine geringe Portion Bittermandelöl folgt, während der grösste Theil eine theerartige Masse bildet, welche von der sogenannten Aloisolsäure und einem orangerothen Harz ausgemacht wird.

3) Durch *Chlor.* Leitet man Chlorgas in eine etwas concentrirte Lösung von Aloe in Wasser, so entstehen mehrere Producte nach einander. Zuerst umkleiden sich die Gasblasen mit einer Haut von gelben Flocken, welche sich bald in Menge ansammeln und niederfallen, welche aber nicht untersucht wurden. Wenn dann die Bildung derselben aufgehört hat, so bekommt die Lösung immer mehr einen Stich ins Grüne, welche Farbe auch der Niederschlag annimmt, welche aber nach 24 bis 36 Stunden lang fortgesetztem Einleiten wieder verschwindet, worauf

sich das Ganze in Salzsäure, Kohlensaure und Oxalsäure aufgelöst hat.

Wird aber das Einleiten unterbrochen, wenn der Niederschlag am tiefsten grün gefärbt ist, und dieser dann ausgewaschen, zuerst mit Wasser und darauf mit kaltem Alkohol, welcher ein braunes Harz auszieht, so löst darauf siedender Alkohol einen Körper auf, welcher krystallisirt erhalten werden kann, während eine röthlich blaue Masse ungelöst zurückbleibt, welche aus Gyps besteht, blau gefärbt durch Albumin, aber in der daraus durch Salzsäure hervorgebrachten blauen Modification.

Der Alkohol setzt, nachdem ein guter Theil davon abdestillirt worden ist, nadelförmige Krystalle ab, welche sich durch Alkohol farblos waschen lassen, und welche dann eine Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor und Sauerstoff sind, welche er *Chloraloile* nennt.

Es bildet feine, seideglänzende, farblose Nadeln, schmilzt bei + 140° und erstarrt dann wieder zu parallelepipedischen Krystallen. Es kocht bei + 155° und destillirt dann unverändert über, wobei es grösstentheils im Halse der Retorte krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser und fast auch in kaltem Alkohol. Aus einer concentrirten Lösung in siedendem Alkohol erstarrt es zu einem gelatinösen Filz von Krystallen. Es wird auch von siedendem Aether aufgelöst. Ohne Angabe der Resultate der analytischen Versuche gibt er an, dass es aus $C^{15}Cl^{2}O^{5}$ bestehe. Durch Kochen mit Kalihydrat wird es in Chlorkalium und kohlensaures Kali verwandelt. Aber dieses hat unter keiner anderen Bedingung einen richtigen Zusammenhang, als dass sich dabei eine grosse Menge Wasserstoffgas entwickelt, worüber jedoch kein Wort

angeführt wird. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit zuerst gelber und darauf mit rother Farbe auf, und Säuren fällen dann einen veränderten gelben Körper aus, aber beim Verdunsten der Ammoniaklösung soll nur Salmiak zurückbleiben. Durch Barytwasser wird es mit Purpurfarbe aufgelöst, welche beim Verdunsten wieder verschwindet, unter Absetzung von Chlorbarium.

Robiquet scheint nicht bemerkt zu haben, dass alle diese Verwandlungen offenbar mit der angenommenen Zusammensetzung im Widerspruch stehen.

Wird Aloe in Alkohol von 0,80 specif. Gewicht aufgelöst und Chlor in die Lösung eingeleitet, so theilt sie sich zuletzt in zwei Flüssigkeiten, von denen die obere eine Lösung von den gewöhnlichen Producten der Verwandlung des Alkohols durch Chlor in Alkohol ist, und die untere eine halbflüssige, orangerothe, harzähnliche Masse bildet, welche einen Theil jener Producte hartnäckig zurückhält. Man unterbricht die Operation, wenn die Lösung von dieser eine blass orangegelbe Farbe angenommen hat, und erhitzt die Flüssigkeit auf + 60° bis + 80° in einem offenen Gefässe zwei Stunden lang oder bis Salzsäure, Aldehyd und Essigäther verdunstet sind, worauf man sie mit ihrem doppeltem Volum Wasser verdünnt, welches ein orangerothes Harz ausfällt, welches gewaschen und darauf mit Wasser gekocht wird, wobei noch mehr Salzsäure weggeht und sich das Harz in der Flüssigkeit aufschlämmt. Wird die Flüssigkeit siedend filtrirt, so setzt sie beim Erkalten ein feines gelbes Krystallpulver ab, einen Körper den er *Chloralise* nennt. Er wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit kleinen Quantitäten Aether gewaschen und darauf in siedenden Alkohol aufgelöst, woraus er

beim Erkalten in schwefelgelben, seideglänzenden, biegsamen, geruchlosen Nadeln anschiesst.

Er schmilzt unverändert bei + 70°, bei + 180° fängt er an sich aufzublähen und rothbraun zu werden, und bei + 200° wird er gänzlich zerstört, wobei er Salzsäure und braunes Oel gibt. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht, auflöslich in siedendem. Von Alkohol wird er leicht aber von siedendem Aether wenig aufgelöst. Er soll nach seiner Angabe aus $C^{10}H^8Cl^2O$ bestehen. Er löst sich sowohl in Alkalien als auch in Säuren auf und wird in beiden Fällen zerstört. Beim Kochen mit Kali wird er zuletzt in Chlorkalium und in kohlensaures Kali verwandelt, eine der Formel eben so widersprechende Verwandlung wie die vorhergehende.

Das gelbe Harz ist in Alkohol, Aether und Alkali auflöslich. Durch Salpetersäure wird es zuerst roth, darauf löst es sich im Sieden auf, die Farbe verschwindet, und es geht in Kohlensäure und in Ameisensäure über.

Die angeführte Arbeit scheint einem Anfänger auf dem Felde der Chemie anzugehören, aber sie hat als solche doch ihre Verdienste.

Gährung und ihre Producte. Hefe.

Zur Beantwortung der Frage, ob Hefe ein organisirter Körper sei, welcher die Gährung nur so lange zu erregen im Stande ist, als er seine organische Ganzheit behalten hat, sind von Lüdersdorff [1]) einige Versuche angestellt worden. Er rieb 1 Gramm frischer Hefe auf einem Reibstein mit dem Läufer eine Stunde lang, bis alle Zellen zerstört worden waren, und stellte 1 Gramm von derselben Hefe auf einem anderen Steine eben so lange Zeit daneben;

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 408.

darauf wurden beide, aber jede für sich, mit einer Lösung von 1 Theil Traubenzucker in 10 Theilen Wasser vermischt und damit einer Temperatur von + 35° ausgesetzt. In der Flüssigkeit, welche die zerriebene Hefe enthielt, trat keine Gährung ein, während dagegen die nicht zerriebene Hefe in 48 Stunden allen Zucker in Alkohol verwandelt hatte. Wenn nicht die Frage schon früher beantwortet gewesen wäre, so hätte das Resultat dieser Versuche entscheidend scheinen können.

Scherer [1]) hat dagegen einige Einwendungen gemacht, entnommen von der sogenannten Essigmutter, worin nicht das häutige Gewebe das ist, was die saure Gährung bewirkt, womit jedoch nichts entschieden ist.

Es ist gerade nicht gewöhnlich, dass *deutsche* Naturforscher ihrer Zeit nicht mit folgen. Diese Frage ist nämlich schon auf eine entscheidende Weise von Mulder (Jahresb. 1846, S. 720) beantwortet worden, durch zwei sehr schöne Untersuchungen, von denen die eine darin bestand, dass er aus der Hefe mit lauwarmem Wasser den Körper auszog, welcher die Gährung erregt, die Lösung abfiltrirte und mit einer Lösung von Traubenzucker vermischte, wodurch dieser in völlige Gährung versetzt wurde. Nachdem der proteinartige Körper ausgezogen worden, waren die Hefezellen noch unbeschädigt, aber sie erregten in einer Zuckerlösung keine Gährung mehr. Bei der zweiten Untersuchung wurde Hefe mit einer starken Lösung von Zucker bei einer Temperatur übergossen, in der keine Gährung stattfindet. In Folge der leichteren Exosmose, wenn der Inhalt der Hefezellen ge-

1) Poggend. Ann. LXIX, 157.

gen Zucker ausgetauscht wurde, geschah die Extraction viel rascher, und die dann abfiltrirte Zuckerlösung war in eine flüssige Hefe verwandelt, womit er unter geeigneten Umständen anderen Zucker in Gährung versetzte. Es ist also klar, dass die Organisation der Zelle für den Gährungsprocess keine Bedeutung hat. Es bleibt noch zu erforschen übrig, warum der die Gährung erregende Körper durch das 1 stündige Reiben in der Luft bei den Versuchen von Lüdersdorff jenes Vermögen verloren hat.

Schleimige Gährung.

Calvert[1]) hat angeführt, dass die Gährung, nachdem die Brauer in Frankreich angefangen haben, Stärkezucker zur Bereitung von Bier anzuwenden, sehr häufig unvollständig stattfindet und dass die gährende Flüssigkeit, wie man dies nennt, lang wird (bière tournée à l'huile). Er hat gefunden, dass die Ursache davon in einer sehr geringen Quantität Schwefelsäure liegt, welche der Stärkesyrup enthält, $\frac{1}{60000}$ bis $\frac{1}{80000}$. Das Vermögen der Schwefelsäure, die Gährung zu verhindern, ist bekannt. Er versuchte daher, eine Mischung von reinen Materialien zur Gährung anzusetzen, und eine zweite von denselben Materialien, aber mit einem Zusatz von $\frac{1}{15000}$ reiner Schwefelsäure. Beide geriethen in Gährung, aber die letzte Mischung gab in einerlei Zeit nur halb so viel Kohlensäuregas, wie die erste. Calvert macht einige Vorschläge, wie dieser Uebelstand vermieden werden soll. Der einfachste scheint mir der zu sein, dass man rohen Weinstein bis zur Sättigung in kohlensaurem Kali auflösen, und mit einer getroffenen Quantität davon die Schwefelsäure sättigen

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 92.

soll; das saure Salz, welches dadurch niedergeschlagen wird, verhindert die Gährung nicht.

Weingährung. Liebig hatte vorgeschlagen, man müsse die Gährung des Weins dadurch verbessern, dass man dabei dieselbe Gährungsweise in Anwendung bringe, wie bei dem baierschen Bier, oder die sogenannte Untergährung. Oppmann und Schubert hatten darauf diesen Rath befolgt und dabei ein weit schlechteres Resultat erhalten, was von einer dritten Person in einer baierschen Zeitung (dem Landboten) mitgetheilt wurde, mit der Bemerkung, dass Liebig seiner Phantasie ungebührlich grosse Freiheit lasse. Liebig[1]) hat darauf mit der ihm eignen Humanität geantwortet, dass die Versuche seiner Widersacher "liederlich und ohne alle Kenntnisse angestellt seien." Man begreift leicht, welches Beweis-Vermögen solche Kraftworte haben können, besonders da Liebig hinzufügt, dass Schubert, welcher seine Versuche im Kleinen angestellt habe, ein ganz anderes Resultat erhalten haben würde, wenn er die Oeffnung des Gefässes mit — ***Papier*** bedeckt gehabt hätte.

Crasso[2]) hat durch einige Versuche im grösseren Maassstabe den Ausschlag in dieser Frage gegeben, indem er gezeigt hat, dass wenn die Gährung nach Art des Biers in einem Gefäss mit weiter Oeffnung und mit aufliegendem Deckel geschieht, nach diesem Gährungs-Verfahren eben so guter Wein erhalten wird, wie nach dem gewöhnlicheren.

Bier. Bley[3]) hat Analysen verschiedener deutscher

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVII, 118.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 359.
3) Archiv d. Pharm. XLVI, 146.

Biersorten mitgetheilt, die Einzelheiten der Resultate gehören eigentlich in die Technologie. Er fand in den verschiedenen Sorten 0,95 bis 9,5 Procent Alkohol, meistens 5 und 8 Proc. Das Malzextract betrug 4,3 bis 9,6 Proc. Das alkoholreichste war baiersches Lagerbier von der Schlossbrauerei zu Ballenstedt, welches enthielt: 9,5 Proc. Alkohol, 5,46 Malzextract, 0,119 Proc. Kohlensäure und 0,0052 Proc. Essigsäure.

Feste Stoffe im Wein.

Filhol [1]) hat die Quantität des Rückstandes von der Verdunstung mehrerer französischer Weine bis zur Trockne untersucht. Er variirte am gewöhnlichsten auf ein Liter von dem Weine zwischen 22 bis 24 Grammen. Von zweien fand er ihn = 25 und von einem = 28 Grammen. Einige wenige enthielten weniger als 22, aber nicht unter 19 Grammen.

Alkohol in geringen Quantitäten zu entdecken.

R. D. Thomson [2]) gibt folgende Methode an, um eine Flüssigkeit auf einen Gehalt an Alkohol zu prüfen, vorausgesetzt, dass er so geringe ist, dass er nicht auf andere Weise erkannt werden kann. Ist die Flüssigkeit sauer, so wird sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und dann $\frac{1}{8}$ davon abdestillirt. Das Destillat wird mit wenig Chromsäure, oder in Ermangelung derselben mit zweifach-chromsaurem Kali und wenig Schwefelsäure versetzt. Von einem Tropfen Alkohol auf eine Unze Wasser wird die Chromsäure reducirt und der Alkohol in Aldehyd verwandelt, deutlich erkennbar an seinem Geruch.

Aether. Bereitung desselben.

Boissenot [3]) hat eine, wie es scheinen will, sehr zweckmässige Veränderung an dem Soltmann-

1) Journ. de Chim. med. 2 S. II, 436.
2) Chem. Gaz. Nr. 101, 11.
3) Journ. de Ch. med. 1 S. II, 538.

schen Apparat zur Bereitung von Aether in einem fortdauernden Strom angegeben. Anstatt einer Retorte wendet er einen Kolben von passender Grösse an, dessen Hals dicht mit einem guten Kork verschlossen ist, durch welchen zwei Röhren gehen, eine, welche den Alkohol in das bis zu + 160° erhitzte Säuregemisch leitet, und die zweite, welche die Aetherdämpfe ableitet. Diese letztere endigt unmittelbar unter dem Kork und ist so lang, dass sie durch die Wand bis in ein benachbartes Zimmer reicht, wo die Dämpfe in einer Kühlgeräthschaft condensirt werden und der Aether aufgesammelt wird. Dadurch wird alle Gefahr vor einer Entzündung vermieden, welche so leicht durch unvorsichte Feuerung im Ofen stattfindet, welcher die Sandkapelle trägt, worin der Kolben erhitzt wird. Eine dritte Oeffnung in dem Korke, durch welche ein Thermometer bis in das Säuregemisch reichend eingesetzt ist, um danach das Feuer zu reguliren, scheint jedoch eine wesentliche, aber leicht einzurichtende Zugabe zu sein.

Aethyloxydverbindungen. Schwefligsaures Aethyloxyd.

Ebelmen und Bouquet[1]) haben die früher unbekannt gewesene Verbindung von schwefliger Säure mit Aethyloxyd dargestellt. Man vermischt Chlorschwefel mit wasserfreiem Alkohol in kleinen Portionen nach einander, so lange sich noch Salzsäuregas entwickelt und Schwefel abgeschieden wird. Das Gemisch wird darauf mit einem eingesetzten Thermometer destillirt. Bei + 80° gehen Alkohol und Salzsäure weg, worauf das Thermometer bedeutend steigt bis zu + 150°. Dann wird eine neue Vorlage angelegt und die Destillation bis zu + 170° fortgesetzt, worauf geschmolzener Schwefel zurückbleibt. Das Destillat wird für

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 66.

sich rectificirt, bis der Siedepunkt unveränderlich + 160° geworden ist.

Diese Aetherart ist farblos, riecht münzeähnlich, schmeckt kühlend und darauf brennend, zuletzt etwas schweflig. Ihr specif. Gewicht ist 1,085 bei + 16°, und bei 0° ist es = 1,106. Sie lässt sich schwierig entzünden und verbrennt mit blauer, nach schwefliger Säure riechender Flamme. Ihr Siedepunkt liegt, wie bereits angeführt wurde, bei + 160°. Sie löst sich nicht in Wasser auf, aber sie verwandelt sich damit allmälig in schweflige Säure und in Alkohol. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser daraus niedergeschlagen, aber sie fängt dann bald an zersetzt zu werden. Selbst durch die Feuchtigkeit der Luft fängt der Aether bald an zersetzt zu werden. Alkali zersetzt ihn sogleich. Er besteht aus $C^4H^{10}O + \ddot{S}$. Er verwandelt sich durch Chlor in Schwefelbiacichlorid und in Oxalaci-Quinquechlorid, welche zusammen ein ölartiges Liquidum bilden, das durch Wasser getrennt wird. Die Zersetzung geschieht also in derselben Art, wie bei jedem der Bestandtheile für sich.

Doppelsalze von phosphorigsaurem Aethyloxyd.

Wurtz [1]), dessen Untersuchungen über zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd im vorigen Jahresberichte, S. 733, erwähnt wurden, hat einige Doppelsalze davon beschrieben. Das *Kalisalz* bildet einen nicht krystallisirenden Körper. Das *Barytsalz* trocknet im luftleeren Raume zu einer weissen, amorphen Masse ein, welche sich leicht pulverisiren lässt aber zerfliesslich ist. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether auf, sondern dieser schlägt sie aus Alkohol nieder. Das Salz kann tro-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 218.

cken aufbewahrt werden, aber in Wasser aufgelöst zersetzt es sich allmälig in zweifach-phosphorigsaure Baryterde, welche auskrystallisirt, und in Alkohol. Das ***Bleioxydsalz*** schiesst in feinen, glänzenden Blättern an, die sich zart anfühlen, in Wasser und in Alkohol lösen, aber in Aether unauflöslich sind. Die Lösung davon in Wasser wird ähnlich wie die des Barytsalzes zersetzt. Das ***Kupferoxydsalz*** ist eine blaue, zerfliessliche Masse, woraus sich allmälig metallisches Kupfer absetzt.

Borsaures Aethyloxyd. Ich erwähnte im Jahresberichte 1846, S. 751, dass Ebelmen zweifach-borsaures Aethyloxyd entdeckt hat [1]). Er hat nachher in Gesellschaft mit Bouquet [2]) noch Verbindungen nach anderen Verhältnissen aufgefunden. Sie bereiten gasförmiges Borsuperchlorid auf die Weise, dass sie Borsäure mit Kohlenpulver vermischen, das Gemisch bis zum starken Glühen erhitzen und dann diese Masse in ein Porcellanrohr in einer so langen Schicht einfüllen, wie das Rohr erhitzt werden soll. Dann wird die Masse bis zum völligen Rothglühen erhitzt und trocknes Chlorgas hindurch geleitet, welches sich mit so grosser Leichtigkeit in Borsuperchlorid verwandelt, dass dem Gase kein freies Chlorgas folgt, wenn nicht am Ende ein Mangel an Borsäure entsteht. Das Borsuperchloridgas, welches mit Kohlenoxydgas gemengt ist, wird in wasserfreien Alkohol geleitet, welcher aussen mit Eis oder Schnee und Wasser abgekühlt erhalten wird. Nach einer kürzeren oder längeren Zeit, welche von der angewandten Quantität des Alkohols abhängt, theilt sich dieser in zwei Schichten, von denen die obere

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 129.
2) Das. XVII, 54.

leichtere borsaures Aethyloxyd, und die untere, welche eine gelbe Farbe hat, Alkohol mit Salzsäure gesättigt ist. Man darf die Operation nicht so lange fortsetzen, dass dem Superchlorid freies Chlor zu folgen anfängt. Die obere Schicht wird abgegossen, mit wenig wasserfreiem Alkohol vermischt und mit eingesetztem Thermometer destillirt. Zuerst geht bei einer gewissen Temperatur ein sehr saurer Alkohol über, worauf sich der Siedepunkt rasch auf + 115° erhöht. Dann wird die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt bis zu + 125°, wobei der grösste Theil übergeht. Was dann in der Retorte zurückbleibt erstarrt beim Erkalten glasähnlich.

Das Destillat wird umdestillirt, wobei es ein Product gibt, welches bei + 119° überdestillirt.

Dieses ist eine farblose, höchst bewegliche, ätherartige Flüssigkeit, riecht eigenthümlich angenehm und schmeckt erwärmend bitter. Sein specif. Gewicht ist = 0,8849. Nach dem Anzünden verbrennt es mit grüner Flamme und einem dicken Rauch von Borsäure, ohne Rückstand. Es löst sich in Wasser auf, wodurch es sich aber sogleich in Alkohol und in Borsäure verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es auch durch die Feuchtigkeit der Luft. Von wasserfreiem Alkohol wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Seine Zusammensetzung ist $= 3C^4H^{10}O + \dddot{B}$, oder $\dot{A}e^3\dddot{B}$, und sein specif. Gewicht in Gasform nach Versuchen = 5,14, nach der Rechnung = 5,068.

Der glasähnliche, feste Rückstand in der Retorte ist ebenfalls eine Verbindung von Borsäure mit Aethyloxyd, die aber in keinem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt erhalten wurde. Er enthielt mehr Aethyloxyd, als das zweifach-borsaure Aethyloxyd.

Kieselsaures Aethyloxyd. Den im Jahresberichte 1846, S. 753, angeführten Aetherarten hat Ebelmen [1]) noch eine dritte hinzugefügt, welche erhalten wird, wenn man die nach der Formel $\dot{A}e^5\ddot{S}i^2$ zusammengesetzte mit einer geringen Quantität wasserhaltigem Alkohol vermischt und destillirt. Zuerst geht dann Alkohol über und darauf folgt $\dot{A}e^3\ddot{S}i$, bis der Siedepunkt auf + 360° gestiegen ist, worauf man der Masse in der Retorte eine besondere Aufmerksamkeit widmet, indem man, wenn sie zähe wird und die Blasen schwierig hindurch aufsteigen, die Destillation unterbricht. Beim Erkalten erstarrt sie dann glasähnlich.

Sie besteht aus $2\dot{A}e\ddot{S}i + \dot{A}e\ddot{S}i^2$. Ebelmen nennt sie Quadrisilicate ethylique.

Es ist merkwürdig, dass von diesen beiden Säuren nicht die völlig neutralen Aethyloxyd-Verbindungen erhalten werden konnten.

Carbaminsaures Aethyloxyd. Wurtz [2]) hat eine neue Bereitungsmethode des carbaminsauren Aethyloxyds (Urethan), Jahresb. 1847, S. 780, angegeben, welche darin besteht, dass man Chlorcyan in Wasser auflöst und die Lösung einige Stunden lang einer gelinden Digestion oder dem Sonnenlichte aussetzt, bis aller Geruch nach Chlorcyan verschwunden ist. Dabei krystallisirt auch Salmiak aus, gebildet auf Kosten eines Theils von dem Stickstoff des Cyans. Das Klare wird abgegossen und destillirt, wobei zuerst Aethylchlorür übergeht, darauf folgt Alkohol, nach dessen beendigtem Uebergehen der Siedepunkt steigt und carbaminsaures Aethyloxyd sich in breiten blättrigen Krystallen sublimirt.

Allophansaures Aethyloxyd. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 734,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 152.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII.

der Untersuchungen von Wöhler und Liebig über den sogenannten Cyansäure-Aether, in dem sie jetzt eine ganz andere Säure gefunden haben. Die Verhältnisse dieser Säure, der sie den Namen *Allophansäure* gegeben haben, sind nun näher angegeben worden [1]).

Ich glaube, dass sich die rationelle Zusammensetzung dieser Säure auf folgende Weise mit Zuversicht darlegen lässt: Zwei Atome wasserhaltiger Cyansäure geben bekanntlich mit 2 At. Wasser 1 Atom Urenoxydammoniak oder Harnstoff und 2 Atome Kohlensäure. Werden sie dagegen mit 1 Atom Wasser zersetzt, was stattfinden muss, wenn sie 1 Atom Alkohol in 1 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Wasser verwandeln, so fehlt 1 Aequivalent Wasserstoff für die Bildung von Ammoniak, und 1 Atom Sauerstoff für das eine Atom Kohlensäure; in Folge davon bilden sich 1 Atom Urenoxydamid und 1 Atom Kohlenoxyd, d. h. 1 Atom Karbamid, gepaart mit 1 Atom Urenoxyd $= NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$, womit sich 1 Atom Kohlensäure vereinigt zu einer mit Urenoxyd gepaarten Carbaminsäure, welche das aus dem Alkohol gebildete Atom Aethyloxyd aufnimmt. Die Formel der Säure wird dann $\ddot{C} + \dot{C}NH^2 + C^2H^2N^2O^2$, und ihr rationeller Name *Urenoxyd-Carbaminsäure*, oder kürzer *Urencarbaminsäure*. Der Leser erinnert sich, dass die empirische Formel der Säure $= C^4H^6N^4O^5$ ist und dass sie dieselbe Anzahl von Atomen der angeführten Elemente enthält, wie in der rationellen. Wird die Säure von Basen durch stärkere Säuren abgeschieden, so kommt noch 1 Atom Wasser hinzu, wodurch die gewöhnliche Verwandlung in 2 Atome

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 291.

Kohlensäure und 1 Atom Urenoxydammoniak (Harnstoff) stattfindet, wie auch W. und L. gezeigt haben.

Zimmtsaures Aethyloxyd.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 402, an, dass Plantamour bei der Analyse des Perubalsams zimmtsaures Aethyloxyd erhalten hat. E. Kopp [1]), welcher diese Aetherarten direct aus Zimmtsäure und Alkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas bereitete, fand den Siedepunkt derselben bei + 262°. Da nun Plantamour's Flüssigkeit bei + 205° kochte, so glaubte er, dass sie nicht zimmtsaures Aethyloxyd gewesen sein könnte. Es gibt jedoch noch einen anderen und wahrscheinlicheren Grund davon, nämlich dass die Zahl 205° ein Schreib- oder Druckfehler ist, weil Plantamour angibt, dass sein Aether durch Kalihydrat in Zimmtsäure und Alkohol zersetzt wird, und er ausserdem dafür die Zusammensetzung des zimmtsauren Aethyloxyds erhielt.

Erythrinsaures Aethyloxyd.

Schunck [2]) hat gefunden, dass wenn man Erythrinsäure mit Alkohol kocht, sich diese Verbindung so rasch bildet, dass man die Säure aus der Flechte niemals durch Alkohol ausziehen kann, ohne dass sie sich nicht in diese Aetherart verwandelt. Beim Verdunsten des Alkohols schiesst es in Krystallen an.

Es krystallisirt in Prismen, ist anfangs geschmacklos, schmeckt aber hintennach brennend, schmilzt beim Erhitzen, lässt sich, ähnlich einem Oel, überdestilliren, erstarrt dann aber krystallinisch in der Vorlage. Es löst sich in siedendem Wasser auf und ein Ueberschuss schmilzt darin zu ölähnlichen Tropfen, welche zu Boden sinken. Beim Erkalten wird die

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 281.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 456.

Lösung zuerst milchig und darauf schiesst der grösste Theil von dem Aufgelösten in Nadeln und Blättern an. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Es vereinigt sich, gleichwie lekanorsaures Aethyloxyd, mit Basen und löst sich daher in Alkali, in Barytwasser und in Kalkwasser, aber beim Kochen wird es durch die Base zersetzt in Alkohol und in erythrinsaures Salz. Aus der Verbindung mit Basen wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Es reducirt Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd, wenn man Ammoniak hinzufügt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,72	48	61,45
Wasserstoff	6,14	46	6,19
Sauerstoff	33,14	15	32,36


$= C^4H^{10}O + C^{44}H^{36}O^{14}$.

Behenstearinsaures Aethyloxyd.

Walter[1]) hat das behenstearinsaure Aethyloxyd untersucht. Es wird eben so erhalten, wie die Aetherarten der fetten Säuren im Allgemeinen, durch Auflösen der Säure in Alkohol und Sättigen der erhitzten Lösung mit Salzsäuregas, woraus es dann beim Erkalten in Gestalt einer krystallinischen Masse anschiesst, welche keine bestimmte Krystalle zeigt, und welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es ist so leicht schmelzbar, dass es schon durch die Wärme der Hand zerfliesst. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0, H = 12,5):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,8	34	75,5
Wasserstoff	12,7	68	12,6
Sauerstoff	11,5	4	11,9


$= C^4H^{10}O + C^{30}H^{58}O^3$.

1) Compt. rend. XXII, 1144.

Zweifach-schleimsaures Aethyloxyd, Mucamid, und Pyromucamid.

Malaguti [1]) hat ein zweifach-schleimsaures Aethyloxyd dargestellt. Bei der Bereitung des schleimsauren Aethyloxyds ist es häufig der Fall, dass eine Lösung des noch nicht reinen Aethers, den man zur Reinigung in Wasser aufgelöst hat, einen bedeutenden Geruch nach Alkohol annimmt, worauf die verdunstete Lösung einen Rückstand hinterlässt, welcher dem schleimsauren Aethyloxyd nicht mehr ähnlich aussieht. Er wird mit ein wenig Alkohol behandelt, welcher auflöst, was von dem letzteren noch darin zurückgeblieben sein kann. Darauf wird es in Wasser aufgelöst und 3 bis 4 Mal umkrystallisirt. Es ist rein, wenn die Lösung nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird.

Es schiesst in feinen, geraden Prismen an, deren Basis ein Parallelogramm ist, aber zusammengewachsen, so dass es amianthähnlich aussieht. Es schmeckt sauer, schmilzt bei + 190°, aber verändert, und erstarrt glasähnlich, bleibt jedoch weich und wird nach längerer Zeit opak. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol. Er fand es zusammengesetzt aus $C^{16}H^{28}O^{16}$, oder aus oder aus $(C^4H^{10}O + C^6H^8O^7) + (\dot{H} + C^6H^8O^7)$.

Von den Doppelsalzen dieser Verbindung ist nur das mit Ammoniumoxyd untersucht worden, welches durch Sättigen mit Ammoniakgas erhalten wurde, wobei 1 Aequivalent Ammoniak in das letzte Glied eintrat. Das Salz ist geschmacklos und zeigt eine schwache saure Reaction. Die Lösung desselben fällt die Salze von Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd, wenig die Salze von Kalk, aber

1) Compt. rend. XXII, 857

nicht die von Talkerde und Zinkoxyd. Die Niederschläge lösen sich in Essigsäure auf.

Wird die Lösung von zweifach-schleimsaurem Aethyloxyd mit Silberoxyd gekocht, so reducirt sich ein Theil von dem Oxyd, und es bildet sich eine Verbindung, welche beim gelinden Erhitzen explodirt.

Malaguti hat ferner gefunden, dass wenn man neutrales schleimsaures Aethyloxyd mit Ammoniak behandelt, es sich in das Amid der Schleimsäure, in *Mucamid* verwandelt.

Es ist weiss, etwas löslich in siedendem Wasser, und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroscopischen Krystallen wieder ab. Es ist geschmacklos, hat 1,589 specif. Gewicht bei + 13°,5, und löst sich nicht in Alkohol und Aether auf. Wasser verwandelt es in einem verschlossenen Gefässe zwischen + 136° und + 140° in schleimsaures Ammoniumoxyd. Es besteht aus $NH^2 + C^6H^8O^6$.

Wird die im Sieden gesättigte Lösung davon in Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, die mit kaustischen Ammoniak versetzt worden ist, so schlägt sich eine Verbindung nieder, welche aus $2\dot{Pb}\overline{Mu} + NH^3 + 6\dot{H}$ besteht, und welche sich durch Schwefelwasserstoff in zweifach-schleimsaures Ammoniumoxyd verwandelt.

Bei der trocknen Destillation gibt es einen sublimirten Körper, der aber bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammoniumoxyd in viel grösserer Menge erhalten wird. Von beiden erhält man als Rückstand ein Gemenge von Kohle und Paracyan. Jener Körper wird durch Auflösen in siedendem Wasser, woraus er dann beim Erkalten wieder anschiesst, gereinigt. Malaguti nennt ihn *Pyromucamide-biamidé.*

Er krystallisirt in 6 oder 8 seitigen Tafeln, hat einen zuckersüssen Geschmack, ist für sich nicht flüchtig, sondern wird beim Erhitzen zersetzt, schmilzt bei + 175°, färbt sich dabei, kommt bei + 260° ins Sieden und wird einem guten Theil nach zerstört. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und in Aether. Er besteht nach seiner Analyse aus $C^{10}H^{12}N^{4}O^{2}$. Er enthält also Brenzschleimsäure. Malaguti betrachtet ihn als aus $C^{10}H^{4}O^{2} + 2NH^{2}$ zusammengesetzt. Diese Ansicht gab zu dem Namen Veranlassung, aber sie steht mit dem Begriff von Amidverbindungen durchaus im Widerspruch, indem bei diesen das Radical der Säure, welches hier $C^{10}H^{6}$ ist, nicht verändert wird. Sondern er muss vielmehr als $C^{10}H^{6}O^{2} + NH^{2} + NH$ zusammengesetzt angesehen werden. Die Verbindung eines Atoms von einer Säure zugleich mit 1 Aequivalent Amid und mit 1 Aequivalent Imid ist wohl auch keine gewöhnliche, aber sie widerstreitet doch nicht dem Begriff. Oder gibt es eine Verbindung von $N^{2}H^{3}$?

Brenzschleimsaures Aethyloxyd gibt mit Ammoniak ein Pyromucamid, dessen Eigenschaften nach Malaguti folgende sind: Es krystallisirt in geraden, rectangulären Prismen, schmeckt kaum süss, schmilzt zwischen + 130° und + 132°, färbt sich dabei gelb, grün, blau, zuletzt violett und wird dann verkohlt. Ein Theil destillirt gefärbt über, der aber durch Thierkohle gereinigt werden kann. Es ist in Wasser, Alkohol und in Aether auflöslich, und besteht aus $NH^{2} + C^{10}H^{6}O^{4}$.

Aethylrhodanür.

Löwig [1]) hat das früher nicht sicher bekannte

1) Poggend. Ann. LXVII, 101.

Aethylrhodanür auf folgende Weise hervorgebracht: Eine concentrirte Lösung von Rhodankalium (ob in Wasser oder in Alkohol ist nicht angegeben worden) wird mit Aethylchlorür gesättigt und dem unmittelbaren Sonnenschein ausgesetzt. Nach einiger Zeit hat der Austausch der Bestandtheile stattgefunden. Die Flüssigkeit wird dann mit ihrem gleichen Volum Wasser vermischt und destillirt. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volum reinen Aethers vermischt und darauf mit so vielem Wasser versetzt, dass sich der Aether abscheidet. Er enthält nun das Aethylrhodanür aufgelöst. Man destillirt zuerst den Aether davon ab, wechselt darauf die Vorlage und destillirt auch das Rhodanür über, welches nach seiner Vorschrift mit Wasser rectificirt werden soll. Aber da er ihm dasselbe specif. Gewicht, wie Wasser, beilegt, so zeigt es sich, dass er es nicht frei von Aether gehabt hat.

Eine weit zuverlässigere Bereitungsmethode und Beschreibung dieser Verbindung ist nachher von Cahours [1]) bekannt gemacht worden. Er destillirt ein Gemenge der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk und Rhodankalium, wobei die Verbindung übergeht in Gestalt eines gelben ölartigen Liquidums, welches mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann vorsichtig destillirt wird, worauf es eine klare farblose Flüssigkeit bildet, welche lauchartig riecht, 1,020 specif. Gewicht bei + 16° hat und welche bei + 146° siedet. Von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 264,

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,45	6	41,38
Wasserstoff	5,79	10	5,74
Stickstoff	16,17	2	16,09
Schwefel	36,61	2	36,79

$= C^4H^{10} + C^2N^2S^2$. Sein specif. Gewicht in Gasform ist nach Cahours Versuchen 3,018, berechnet nach einer Condensation der Grundstoffe zu 4 Volumen = 3,032. Von Kalihydrat wird es in der Kälte wenig angegriffen, aber im Sieden bildet es damit Cyankalium, kohlensaures Kali und Aethylbisulfuret.

Zweifach Schwefeläthyl. Cahours hat das specif. Gewicht vom Zweifach-Schwefeläthyl (Jahresb. 1841, S. 511) in Gasform bestimmt. Er fand es bei seinen Versuchen = 4,27, berechnet nach einer Condensation zu 4 Volumen ist es 4,24.

Als er es aus schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk und Kalihepar KS^5 bereitete, so bekam er bei einer vorsichtigen Rectification zuerst Aethylbisulfuret und darauf ein viel weniger flüchtiges Sulfuret von gelblicher Farbe, welches bei der Analyse ein Resultat gab, welches einem Aethyltrisulfuret entspricht.

Aethyloxyd-Sulfocarbonat. Wir haben im Allgemeinen die Doppelsalze, welche von Zeise entdeckt sind und zuerst Xanthate genannt wurden, von denen er aber nachher zeigte, dass sie Kohlensulfid und Aethyloxyd enthalten, als Verbindungen von Sauerstoffbasen mit Kohlenfulfid betrachtet, z. B. das Kalisalz = $\dot{K}\overset{\prime\prime}{C} + \dot{A}e\overset{\prime\prime}{C}$. Dass diese Ansicht unmöglich richtig sein könne, habe ich darzulegen gesucht [1]). Löst man arseniges Sulfid in kaustischem Kali auf und schlägt es daraus durch eine Säure wieder nieder, so erhält man wieder

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhl. IV, 49.

arseniges Sulfid, und in so fern sieht es allerdings aus, als ob sich arseniges Sulfid oder jedes andere beliebige Sulfid mit einer Sauerstoffbase vereinigen könnte. Aber andere Versuche haben uns gelehrt, dass sich dieses nicht so verhält, sondern dass man bei der Auflösung ein Gemenge von arsenigsaurem Kali und Kaliumsulfarsenit erhält. Dasselbe muss auch stattfinden, wenn man Kohlensulfid mit Alkohol und Kalihydrat behandelt. Das sogenannte zweifach Aethyloxyd-Sulfocarbonat kann also nicht aus $\dot{\text{Ae}}\overset{\prime\prime}{\text{C}} + \dot{\text{H}}\overset{\prime\prime}{\text{C}}$ bestehen, sondern es muss eine 3 Mal grössere Atomenanzahl der einfachen Grundstoffe enthalten und aus $(\dot{\text{Ae}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}\ddot{\text{C}}) + 2(\acute{\text{Ae}}\overset{\prime\prime}{\text{C}} + \acute{\text{H}}\overset{\prime\prime}{\text{C}})$ bestehen. Vereinigt es sich mit Sauerstoffbasen, so wird das Wasseratom durch 1 Atom von der Sauerstoffbase ersetzt, und die beiden Atome Wasserstoffsulfid wechseln ihren Schwefel gegen 2 Atome Sauerstoff in der Sauerstoffbase aus. Nachdem es bekannt geworden ist, dass die Verbindung $\acute{\text{Ae}}\overset{\prime\prime}{\text{C}} + \acute{\text{H}}\overset{\prime\prime}{\text{C}}$ im isolirten Zustande existiren kann, ist diese Ansicht wohl schwerlich noch zu bezweifeln, und dadurch sind wir von einer Ausnahme von gewöhnlichen Verbindungs-Verhältnissen befreit. Diese Verbindungen können *Aethyl-Oxysulfocarbonate* genannt werden.

Isomerische Modification von Aethyl-Oxysulfocarbonat.

Löst man wasserfreies Kupferchlorid in Alkohol auf und vermischt diese Lösung mit einer Lösung von Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat in Alkohol, so schlägt sich ein dem Kupferoxydul entsprechendes Aethyl-Oxysulfocarbonat nieder. Ein Theil von dem Aethyl-Oxysulfocarbonat muss also frei werden und in der Lösung zurückbleiben. Es bildet einen ölähnlichen Körper, welcher jedoch andere Eigenschaften

besitzt, und welchem Zeise[1]) einige Untersuchungen gewidmet hat.

Die Alkohollösung wird abfiltrirt und durch Destillation concentrirt. Der Rückstand wird mit Aether vermischt, welcher Chlorkalium und ein wenig Schwefel daraus niederschlägt. Die klare Flüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt, welches den Alkohol aufnimmt und den Aether abscheidet, worin dann der ölähnliche Körper aufgelöst ist. Man lässt den Aether davon im luftleeren Raume abdunsten und vermischt den Rückstand, welcher noch freien Schwefel enthalten kann, in einer Retorte mit einer Lösung von Kochsalz und destillirt sie darauf. Er lässt sich nun, wiewohl etwas schwierig, unverändert mit den Wasserdämpfen abdestilliren.

Er bildet ein blassgelbes Liquidum, riecht eigenthümlich und ganz verschieden von dem Aethyl-Oxysulfocarbonat, und hat auch ein niedrigeres specif. Gewicht, nämlich 1,105. Bei der trocknen Destillation wird er zersetzt, ein ähnliches Product liefernd, wie durch Destillation von Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat erhalten wird. Er löst Jod auf, ohne sich dadurch sichtbar zu verändern. Von Kalihydrat in Alkohol wird er in Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat verwandelt. Bei der Analyse gab er eben so viel Kohlenstoff und Wasserstoff, wie im Aethyl-Oxysulfocarbonat enthalten ist, so dass Zeise ihn damit als isomerisch betrachtet. Er bestimmt für diese Modification den Namen *Xanthelen*, welcher zuerst (Jahresb. 1846, S. 769) als mit Aethyl-Oxysulfocarbonat gleichbedeutend angenommen wurde.

---

1) Oversigt over det K. Dansk. Vidensk. Selsk. Forh. i Aaret 1846. p. 57.

Im Zusammenhange hiermit bemerke ich, dass Desain [1]) in einer kurzen Notiz, welche in der unentwickelten Form, worin sie mitgetheilt wird, wenig Beachtung verdient, anführt, dass er durch Behandlung von sowohl Kali-Aethyl- als auch Kali-Methyl-Oxysulfocarbonat mit Jod Verbindungen erhalten habe, welche nach der früheren Schreibweise der Formel $\ddot{A}e\,\overset{\prime\prime}{C}^{2}$ und $\ddot{Me}\,\overset{\prime\cdot}{C}^{2}$ entsprechen, wonach es also ein doppeltes Carbosulfat und Carbonat von zweifach Schwefeläthyl und Aethylbioxyd geben würde, welche mit dem hinzugekommenen Atom Schwefel oder Sauerstoff noch 1 Atom Kohlensulfid und Kohlensäure aufnehmen. Aber die dabei gemachte Angabe, dass diese Verbindungen, welche ölähnlich sind, durch Destillation in das gewöhnliche Aethyl- oder Methyl-Oxysulfocarbonat verwandelt werden, macht die Angabe nicht wahrscheinlich.

Aetherarten mit Chlor.

Cloëz [2]) hat das Endproduct der Verwandlung des formylsauren Aethyloxyds durch Chlor im Sonnenschein untersucht. Es ist ein farbloses Liquidum, riecht erstickend, schmeckt scharf und unangenehm, aber nach einigen Augenblicken bitter und sauer. Specif. Gewicht = 1,705 bei + 18°. Siedepunkt bei + 200°. Im völlig reinen Zustande lässt es sich unverändert destilliren, enthält es aber fremde Einmengungen, so wird das zuletzt Uebergehende gelblich und es bleibt ein wenig Kohle zurück. Es besteht nach Cloëz's Analyse, die Anzahl von den Atomen der Grundstoffe am kleinsten genommen, aus $C^{6}Cl^{6}O^{4}$. Wird die Anzahl der Atome 3 Mal grö-

1) Comptes rend. 7 Dec. 1846.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 297.

sser genommen, so sieht man erst die richtige Zusammensetzung desselben ein, nämlich $(\dddot{\bar{\mathrm{C}}} + 2\bar{\mathrm{C}}\mathrm{Cl}^3) + 3(\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\mathrm{Cl}^2)$, d. h. 1 Atom Oxal-Acibichlorid und 3 Atome Kohlen-Acichlorid.

Lässt man es feuchter Luft ausgesetzt stehen, so verwandelt es sich allmälig in krystallisirte Trichloroxalsäure, wobei Kohlensäuregas und Salzsäuregas entwickelt werden.

Wird es durch ein bis zum schwachen Glühen erhitztes Porcellanrohr geleitet, so trennen sich die beiden Acichloride; das Kohlenacichlorid nimmt die Form eines beständigen Gases (Phosgengas) an, und das Oxalacichlorid condensirt sich zu einem rauchenden Liquidum, so wie es durch Destillation von Oxalaci-Quinquechlorid erhalten wird (Jahresb. 1846, S. 754).

Wird Ammoniak in das doppelte Acichlorid getropft, so zischt jeder hineingefallene Tropfen, wie ein hineingestecktes heisses Eisen. Das Acichlorid wird zersetzt, wobei Trichloroxamid und Salmiak gebildet werden.

Mit Alkohol erhitzt es sich sehr stark. Wasser fällt dann ein ölartiges Liquidum daraus, welches, gut ausgewaschen und getrocknet, bei der Destillation auf die Weise getheilt wird, dass zuerst kohlensaures Aethyloxyd übergeht und zuletzt trichloroxalsaures Aethyloxyd. Die mittlere Portion ist ein Gemenge von beiden.

Essigsaures Aethyloxyd mit Chlor.

Cloëz [1]) hat ferner gezeigt, dass man bei der Zersetzung des essigsauren Aethyloxyds durch Chlor im Sonnenschein nicht immer die weniger flüchtige Modification von Oxal-Acibichlorid bekommt, welche

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 15.

Leblanc erhalten hat (Jahresb. 1846, S. 757), sondern sehr häufig die oben angeführte flüchtigere. Wovon die Verschiedenheit des Resultats abhängt ist nicht ausgemittelt worden.

Cloëz [1]) fand, dass wenn man diese der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas, PH^3, aussetzt, das Gas 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor aus dem Acichlorid auswechselt, und in diesem das Chlor durch PH^2 ersetzt wird, während sich Salzsäuregas entwickelt. Von 2 Atomen Oxal-Acibichlorid, $2(\ddot{C} + 2CCl^3)$, werden drei Atome von einer neuen Verbindung eigner Art gebildet, welche aus $C^4H^4P^2Cl^6O^2$ besteht, so dass sie als aus $PH^2 + \ddot{C}CCl^3$ zusammengesetzt angesehen werden kann, was einem Trichloroxamid, $NH^2 + \ddot{C}CCl^3$, entspricht, worin das Aequivalent Stickstoff gegen 1 Aequivalent Phosphor ersetzt worden ist. Cloëz nennt sie ***Chloracétyphid.*** Wir wollen sie ***Chloroxal-Phosphorhydrür*** nennen.

Der Ameisenäther wird durch Chlor im Sonnenschein vollkommen zersetzt, und gibt dabei einen Körper, welcher aus 2 Atomen Oxalaci-bichlorid und 3 Atomen Kohlenacichlorid besteht. Er bildet mit PH^3 dieselbe Verbindung, während Kohlenacichlorid und Salzsäure gasförmig entwickelt werden. Der neue Körper ist weiss, bildet kleine leichte Krystallschuppen, riecht schwach knoblauchähnlich und schmeckt schwach bitter. Beim Erhitzen wird er mit Zurücklassung von Kohle und Phosphorsäure zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, aber löslich, wiewohl in geringer Menge, in Alkohol und in Aether.

Die Gebrüder Rogers [2]) haben folgende Berei- **Aldehyd.**

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 311.

2) Chemic. Gaz. Nr. 92, p. 322.

tungsmethode des Aldehyds angegeben: Zerstossenes zweifach-chromsaures Kali wird in einem Glaskolben mit einer gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 0,842 specif. Gewicht übergossen, in Quantitäten, dass für die Gasentwickelung noch hinreichender Raum bleibt. Die Oeffnung wird mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen ein Trichterrohr hinab bis in den Alkohol reicht, welches am besten ausserhalb des Kolbens mit einem Hahn versehen ist. Ein zweites in den Kork gestecktes Rohr führt die Dämpfe zur Condensirung in ein gewöhnliches Kühlrohr, um welches auf gewöhnliche Weise ein Strom von eiskaltem Wasser von unten nach oben geleitet wird. Nachdem dann alles so vorgerichtet worden ist, setzt man kleine Portionen Schwefelsäure nach einander durch das Trichterrohr hinzu, wodurch eine heftige Entwickelung von Kohlensäuregas hervorgebracht wird, welches Aldehyd mitführt. Ist das Wasser um das Kühlrohr eiskalt, so condensirt sich der grösste Theil von dem Aldehyd und fliesst hinab in die untergesetzte Flasche, welche mit dem Kühlrohr selbst nicht luftdicht verbunden sein darf, sondern dem Kohlensäuregas einen Austritt gestatten muss. Nachdem man dann die Säure in kleinen Portionen und vorsichtig, anfangs jedes Mal nach beendigtem Brausen, zugesetzt hat, wozu 1½ Mal so viel erforderlich ist, als das chromsaure Salz an Gewicht betrug, wird der Kolben über einer Lampe äusserst gelinde erhitzt und damit so lange fortgefahren, als noch eine Aldehyd enthaltende Flüssigkeit übergeht. Von 3½ Unze zweifach-chromsaurem Kali und eben so viel Alkohol erhält man 8 Kubiczoll Aldehyd und Wasser, welches sehr wenig Essigsäure enthält. Die Menge an Aldehyd darin ist so gross, dass sie alle die Rea-

ctionen zeigt, welche dem Aldehyd angehören und dass man sie ohne die vorhergehenden Concentrirung-Destillationen über Chlorcalcium mit der halben Volummenge Aether vermischen und mit Ammoniakgas sättigen kann.

Diese Methode scheint also zur Bereitung des Aldehyds vor allen anderen, bisher vorgeschriebenen den Vorzug zu verdienen.

Nimmt man diese Destillation auf die Weise in umgekehrter Ordnung vor, dass man zuerst die Schwefelsäure und das chromsaure Salz vermischt und dann den Alkohol in kleinen Portionen nach einander hinzufügt, so wird dieser in Essigsäure verwandelt, welche frei von schwefliger Säure abdestillirt, aber verunreinigt mit einer Spur von Ameisensäure und Aldehyd.

Aldehyd mit Cyansäure. Trigensäure.

Wöhler und Liebig[1]) haben versucht, die Dämpfe von Cyansäure, welche durch trockne Destillation von Cyanursäure entsteht, in wasserfreien Aldehyd einzuleiten, und haben gefunden, dass sie eine gemeinschaftliche Verwandlung erleiden, wodurch eine neue Säure entsteht, welche sie *Trigensäure* nennen, von *τρις*, drei, und *γεννάω*, ich bilde, weil ihre Zusammensetzung so betrachtet werden kann, als seien darin 2 Atome Cyansäure, 1 Atom Aldehyd und 1 Aequivalent Ammoniak enthalten.

Bei der Bereitung der Säure legt man den Aldehyd in die Vorlage, welche mit einem Gemenge von Eis und Wasser umgeben wird. Die Dämpfe der Cyansäure werden sehr langsam hineingeleitet, weil sich die Masse sonst leicht erhitzt, so dass sie mit explosionsähnlichem Sieden herausgeworfen wird. Geschieht der Versuch vorsichtig, und ist der Aldehyd

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 296.

bis zu 0° abgekühlt, so vermischen sich Säure und Aldehyd ohne alle wechselseitige Einwirkung. Nimmt man sie aber dann aus dem abkühlenden Gemisch, so dass sie die Temperatur der Luft annehmen, so fängt Kohlensäuregas an sich mit Brausen zu entwickeln, was mehrere Stunden und zuweilen einen Tag lang fortdauern kann. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einer zähen, blasigen Masse, welche wie calcinirter Borax aussieht, oder sie bildet, wenn sie weniger fest ist, einen gelblichen halberstarrten Syrup, mit Merkmahlen von Krystallisationen.

Sie wird dann in mässig starker Salzsäure aufgelöst und die Lösung so lange gekocht, als sich noch Aldehyd entwickelt. Beim Erkalten schiesst dann die Trigensäure in feinen Prismen an, aber es gehen ein Paar Tage darauf hin, ehe die Krystallisation beendigt ist. Aus der Mutterlauge wird durch Verdunsten noch ein wenig mehr davon erhalten. Die angeschossene Säure ist gewöhnlich gelblich, aber sie wird farblos erhalten, wenn man sie in siedendem Wasser auflöst und die Lösung mit ein wenig Thierkohle behandelt.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meistens sternförmig vereinigten Prismen, schmeckt und reagirt schwach sauer, ist nicht flüchtig, sondern schwärzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wobei Leucolin (Chinolin) als Destillations-Product erhalten wird. Einige Umstände lassen auch vermuthen, dass das Leucolin auch von Urenoxydammoniak begleitet ist, denn wenn das Leucolin mit einer Kalilösung destillirt wird, so fällt Salzsäuregas aus der zurückgebliebenen Kalilösung Cyanursäure aus. In kaltem Wasser so wie auch in Alkohol ist die Trigensäure wenig auflöslich. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,78	8	37,246
Wasserstoff	5,81	14	5,414
Stickstoff	32,24	6	32,549
Sauerstoff	24,17	4	24,791

Nach der Analyse des Silbersalzes ist dies die wasserhaltige Säure $= \dot{H} + C^8H^{12}N^6O^5$, mit einem Atomgewicht für die wasserfreie Säure von 1501,02.

Von den Salzen wurde nur das Silbersalz untersucht.

Wird eine Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht kein Niederschlag: setzt man aber dann verdünntes Ammoniak in kleinen Portionen nach einander hinzu, so schlägt sich das Salz in Gestalt eines schweren amorphen Pulvers nieder. Es enthält Wasser, aber kein Ammoniak. Im Lichte wird es violett. Zwischen + 120° und + 130° verliert es Wasser und wird hellbraun. Etwas über + 160° schmilzt es, wird sogleich schwarz und stösst Dämpfe aus, welche nach Leukolin riechen.

Bekanntlich ist das Endproduct von der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ein flüssiger Körper, welcher Chloral genannt worden ist, und welcher aus $C^4H^2Cl^6O^2$ besteht, was zusammengepaart werden kann, entweder zu 1 Atom Formylchlorid und 1 Atom Kohlenacichlorid $= C^2H^2\text{€}l + \tilde{C}C\text{€}l^2$, oder zu 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 Atom Oxaloxyd $= C^2H^2\text{€}l^3 + \ddot{\text{€}}$, oder zu 1 Atom formyliger Säure und 1 Atom Oxalchlorid $= C^2H^2O^2 + \text{€}\text{€}l^3$, oder mit Verdoppelung der Atome der Grundstoffe zu $(C^2H^2O + C^2H^2\text{€}l^3) + (\ddot{\text{€}} + \text{€}\text{€}l^3)$, d. h. zu 1 Atom Oxychlorid vom Formyl und 1 Atom Oxychlo- Chloral.

rid von dem Radical der Oxalsäure. (Wir werden jedoch weiter unten sehen, dass diese Alternative nicht als wahrscheinlich angesehen werden kann). Welche davon lässt sich nicht entscheiden, weil er nach allen 4 durch Kalihydrat auf einerlei Weise verwandelt werden muss.

Dieser Körper hat bekanntlich die Eigenschaft, unter gewissen Umständen in eine andere isomerische Modification überzugehen, vielleicht von der einen der angeführten Formeln in eine andere, wobei er fest und amorph wird, und das Vermögen verliert, Wasser aufzunehmen und damit zu krystallisiren. Sowohl Liebig als auch Dumas analysirten diese feste Modification mit gleichen Resultaten, aber von der flüssigen verschieden zusammengesetzt, ungefähr um 1½ Procent Kohlenstoff und eben so viel Wasserstoff und Sauerstoff mehr, und 3½ Procent Chlor weniger, wie in der flüssigen, ungeachtet die erstere bei der trocknen Destillation in die letztere überging. Regnault dagegen fand beide isomerisch.

Städeler [1]) hat unter Wöhler's Leitung diese Frage einer näheren Untersuchung unterworfen. Er wandte zu seinen Versuchen ein Chloral an, welches freiwillig in die feste Form übergegangen war, und er fand Regnault's Resultat völlig bestätigt, nämlich dass beide vollkommen isomerisch sind. Sowohl Liebig als auch Dumas hatten zu ihren Versuchen ein Chloral angewandt, welches durch Einwirkung einer mit etwas Wasser verdünnten Schwefelsäure in die feste Modification verwandelt worden war; Städeler

1) Untersuchung über das Chloral. Inaugural-Dissertation von G. Städeler, Ph. Dr. Göttingen, 1846. Abgedruckt in Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 101.

glückte es nun, die Ursache ihres abweichenden Resultats aufzufinden; sie besteht in der Einmengung eines anderen Körpers, welcher gleichzeitig dabei gebildet wird, und worüber weiter unten ein Mehreres vorkommen soll.

Bei seinen Versuchen hatte Städeler gefunden, dass das Chloral durch Erwärmen von Stärke oder Zucker mit Salzsäure und Braunstein hervorgebracht werden kann, wie bereits im vorigen Jahresberichte, S. 608, angeführt wurde. Er hat jetzt die Einzelheiten der Vorschrift für diese Bereitungsweise mitgetheilt. Ein Theil Stärke wird mit 7 Theilen Salzsäure (der rohen im Handel vorkommenden, welche jedoch frei von schwefliger Säure sein muss) übergossen, nachdem sie mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist. Man erhitzt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, setzt dann 3 Theile Braunstein hinzu, so wie auch ein wenig Kochsalz, im Fall die Salzsäure Schwefelsäure enthält, und destillirt die Flüssigkeit in einem sehr geräumigen Gefässe, mit der Vorsicht, dass sie so rasch wie möglich ins Sieden kommt, weil das Chloral erst im Sieden gebildet wird und vor der Bildung das Chlor unangewandt weggeht. Hat sie zu sieden angefangen, so wird das Feuer weggenommen, weil dann das Sieden von selbst fortgeht, unter starkem Aufschäumen, bewirkt durch weggehendes Kohlensäuregas, welches leicht ein Uebersteigen der Masse veranlassen kann, wenn es zu rasch entwickelt wird. Wenn dieses Schäumen nachgelassen hat, so wird das Feuer wieder untergelegt, und die Masse so lange destillirt, als noch ein Tropfen von dem Uebergehenden eine etwas starke Kalilauge trübt. In dem Destillationsgefässe kann man während der

Destillation die zerstörte Salzsäure von Zeit zu Zeit ersetzen.

Man erhält dann als Destillat eine Lösung von Chloral in Wasser, worin ein ölartiger Körper in Gestalt von Tropfen zu Boden gesunken ist, welcher den Geruch nach Formylsuperchlorid hat, und welcher sorgfältig abgeschieden wird. Das Liquidum wird zur Hälfte mit Kochsalz gesättigt, um den Siedepunkt zu erhöhen, und destillirt. Dabei geht im Anfange ein gelbes Oel über, welches einen stechenden Geruch hat, in dem erhaltenen Destillate untersinkt, und welches sorgfältig entfernt wird. Das Destillat wird mit Kreide gesättigt und, nachdem diese im Ueberschuss zugesetzt worden ist, destillirt. Die Absicht bei diesen Destillationen ist, in dem Destillate immer mehr Chloral zu bekommen und mit der Kreide die Salzsäure zu sättigen, wobei sie auch auf den Rest von dem Oel zerstörend wirkt. Darauf wird das Destillat, welches noch von dem Oele eine gelbe Farbe hat, mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt und im Oelbade bei + 120° destillirt, wobei Chloralhydrat farblos übergeht und in der Vorlage krystallisirt. Aber wenn zuletzt die Temperatur in dem Bade auf + 150° oder + 160° gestiegen ist, so wird das Uebergehende wieder gelb, durch ein mitfolgendes Oel, welches zwar dem im Anfange übergegangenen ähnlich, aber nicht damit identisch ist.

Das Chloral, welches nun 2 Atome Wasser und dieses Oel enthält, wird mit der 3 bis 4 fachen Volummenge völlig concentrirter Schwefelsäure vermischt und damit gelinde erhitzt. Dabei bemächtigt sich die Säure des Wassers im Chloral und zerstört gleichzeitig das Oel, wodurch sie sich schwärzt, während sich das wasserfreie Chloral farblos oben auf der

Säure ansammelt. Es wird abgenommen und destillirt, zuerst über wenige concentrirte Schwefelsäure und darauf noch ein Mal über wenige wasserfreie Kalkerde. Dann ist es rein.

Diese Bereitungsmethode gibt das Chloral in grösserer Quantität und weit leichter als die aus wasserfreiem Alkohol durch Chlorgas. Die Bildung des Chlorals aus Stärke und Zucker wird auf dieselbe Weise erklärt, wie aus Alkohol, da wir wissen, dass sich diese Körper durch Gährung in Kohlensäure und in Alkohol theilen, wodurch auch die Entwickelung der Kohlensäure bei dieser Bildung des Chlorals leicht verstanden wird.

Chloralid.

Städeler fand, dass wenn man krystallisirtes Chloralhydrat in einer Retorte mit der 4 bis 6 fachen Volummenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und das Gemische aus einem Oelbade in einer Temperatur zwischen + 120° und + 130° destillirt, nur ein Theil von dem angewandten Hydrat als wasserfreies Chloral überdestillirt wieder erhalten wird. Verwandelt man diesen Theil wieder in Hydrat, giesst ihn dann zurück auf das Säuregemisch und destillirt es nach gutem Durchschütteln damit, so erhält man abermals weniger Chloral wieder. Wird dieses in derselben Art noch einige Male wiederholt, so erhält man zuletzt kein wasserfreies Chloral mehr.

Das Chloral hat sich dann in einen anderen Körper verwandelt. Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrat entwickelt sich ein wenig Salzsäure, und bei der Destillation unaufhörlich schweflige Säure und Kohlensäure, und wenn man dann findet, dass bei + 130° alle Gasentwickelung beendigt ist und nichts mehr übergeht, so hat man das Verwandlungs-Product des Chlors wasser-

klar auf der ebenfalls ungefärbten Säure schwimmend, und ehe der Inhalt der Retorte auf + 100° erkaltet ist, ist diese obere Schicht zu einer schneeweissen Krystallkruste erstarrt, von der aus an der Innenseite der Retorte Krystalle angeschossen sind. Dieses Product hat den Namen *Chloralid* erhalten.

Das Ganze wird in einen Trichter gebracht, dessen Röhre mit Asbest verstopft ist, durch welchen die Schwefelsäure abtropfen kann, worauf man die saure Masse einige Tage mit der Luft in Berührung lässt, damit die darin noch rückständige Schwefelsäure sich durch die Feuchtigkeit derselben verdünnt, so dass sich die Masse mit Wasser ohne Erhitzung verdünnen und die Schwefelsäure dadurch vollkommen auswaschen lässt.

Das durch Auspressen von Wasser befreite Chloralid wird in Aether aufgelöst, die Lösung mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis nur noch der Alkohol übrig ist, wobei das Chloral anschiesst. Die Krystalle, wovon der Alkohol abgegossen ist, besitzen noch eine gewisse Weichheit, herrührend von einem anderen Verwandlungs-Product. Man unterwirft sie daher mehreren Umkrystallisirungen, wobei der Alkohol, welcher wenig von dem Chloralid zurückhält, diesen fremden Körper aufgelöst behält. Das Chloralid ist rein, wenn es vollkommen hart und regelmässig angeschossen ist, und wenn es seinen Schmelzpunkt zwischen + 112° und + 114° hat.

Die abgegossenen Mutterlaugen geben durch Verdunsten noch eine Portion Chloralid, natürlicherweise nicht rein, aber es kann durch Umkrystallisirungen auf dieselbe Weise gereinigt werden.

Das Chloralid schiesst in sternförmig zusammen-

geränderten Flamme und einem Rauch von Borsäure. Er wird durch Wasser in Amylalkohol und in Borsäure zersetzt, und besteht aus $3C^{10}H^{22}O + \ddot{B}$. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde = 10,56 gefunden; berechnet nach einer Condensation zu 4 Volumen ist es 9,4.

Kieselsaures Amyloxyd.

Ebelmen[1]) hat ferner ein basisches kieselsaures Amyloxyd hervorgebracht, welches erhalten wird, wenn man Amylalkohol in kleinen Portionen nach einander in Kieselsuperchlorid tropft, wobei Salzsäuregas entwickelt wird, während sich die Temperatur erniedrigt. Man setzt den Amylalkohol im geringen Ueberschuss hinzu und destillirt. Zuerst entwickelt sich Salzsäure, darauf folgt Amylalkohol, und wenn der Siedepunkt über + 300° steigt, so wird die Vorlage gewechselt. Der Aether destillirt dann zwischen + 320° und + 340° über. Er ist klar und farblos. Man rectificirt ihn, sammelt dabei besonders auf, was unter + 322° übergeht, wechselt dann die Vorlage und fängt auf, was zwischen + 322° und 325° überdestillirt.

Es ist ein farbloses Liquidum, riecht schwach nach Amylalkohol, hat 0,868 specif. Gewicht bei + 20°, und löst sich nach allen Verhältnissen in Weinalkohol, Amylalkohol und in Aether auf. Es verbrennt mit weisser Flamme und einem Rauch von fein zertheilter Kieselsäure. Von Wasser wird es nicht aufgelöst und nur schwierig dadurch in Amylalkohol und in Kieselsäure zersetzt. Es besteht aus $3C^{10}H^{22}O + \ddot{S}i$. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde = 15,2 gefunden; berechnet nach einer Condensation zu 3 Vo-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 155.

kohol zugesetzt ist, auf die vorhin angeführte Weise. Darauf kann es analysirt oder mit kaltem Alkohol, mit Kalihydrat u. s. w. geprüft werden.

Wird das Chloral in Salzsäure aufgelöst und Zink hineingestellt, so löst sich das Zink mit Entwickelung von Wasserstoff auf; das Chloral wird zerstört, die Flüssigkeit färbt sich braun und setzt zuletzt, wenn die Säure mit Zinkoxyd übersättigt ist, einen hellbraunen flockigen Niederschlag ab, welchen man unter einem Mikroscope als aus sechsseitigen Tafeln bestehend erkennt. Es ist ein basisches Zinksalz, woraus Kali das Zinkoxyd abscheidet und sich dabei braun färbt. Säuren ziehen das Zinkoxyd aus und lassen eine braune harzähnliche Masse zurück, wobei sich ein unangenehmer Geruch entwickelt. Beim Erhitzen in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr wird es verkohlt und Chlorzink verflüchtigt, welches sich zu Tropfen condensirt.

Die Zinklösung ist braun; Wasser fällt basisches Chlorzink aus und darauf gibt sie bei der Destillation ein neutrales Destillat, welches einen scharf riechenden Körper aufgelöst enthält. Aus dem Rückstande fällt kohlensaures Natron Zinkoxyd, und das Alkali ist dann mit einem braunen Stoff verbunden. Dieses Verhalten wurde nicht weiter untersucht.

Bei der Bildung des Chlorals entstehen einige Nebenproducte, welche Städeler flüchtig untersucht hat. Sie scheinen Oxychlorüre von zusammengesetzten Radicalen zu sein, und haben eine öländliche Form.

Das erste von diesen, das *Oel* A, ist schwefelgelb und geht zuerst über, wenn die Lösung des rohen Chlorals mit Kochsalz destillirt wird. Je mehr Stärke man im Verhältnisse zu Salzsäure und Braun-

stein angewandt hat, desto mehr erhält man von diesem Oele.

Dieser Körper enthält Wasser, wovon er nicht ohne Zersetzung befreit werden kann. Er ist, wenn er kein Chloral enthält, in kaltem Wasser viel leichter löslich als in warmem, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen bis zu + 50° das Oel in Tropfen abscheidet, welches auf diese Weise rein erhalten wird. Vermischt man es mit Chlorcalcium, um das Wasser davon aufnehmen zu lassen, so färbt es sich sogleich braun. Dasselbe findet auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure statt. Dieser Umstand machte eine zuverlässige Analyse unmöglich. Schwefelsäure zersetzt es in Salzsäure, und in ein Harz. Kali bildet damit Chlorkalium und dasselbe Harz. Durch Destillation mit Wasser verwandelt es sich in das folgende:

Oel B, wobei in der Retorte eine zähe Harzmasse zurückbleibt. Dieses Oel ist es, welches zuletzt übergeht, wenn bei dem Umdestilliren der Chlorallösung die Temperatur auf + 150° bis + 160° steigt. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, aber es ist in warmem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Das *Oel* C ist das im Vorhergehenden angeführte, welches wie Formylsuperchlorid riecht. Es ist farblos.

Amylverbindungen. Zweifach-borsaures Amyloxyd.

Ebelmen[1]) hat borsaures Amyloxyd auf die Weise hervorgebracht, dass er in einer Retorte 3 Theile pulverisirte wasserfreie Borsäure mit 2 Th. wasserfreiem Amylalkohol vermischte und damit bis zur Destillation erhitzte. Bei ihrer Berührung entwickelte sich wenig Wärme, aber bei der Destillation quoll die Borsäure bedeutend auf. Beim Erhitzen bis

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 139.

Producte der trocknen Destillation. Methylverbindungen. Borsaures Methyloxyd.

Ebelmen[1]) hat zweifach-borsaures Methyloxyd hervorgebracht. Man vermischt in einer tubulirten Retorte, die mit einem Thermometer versehen ist, gleiche Theile wasserfreien Holzalkohol und fein pulverisirte wasserfreie Borsäure, lässt sie einige Stunden lang zusammen stehen und destillirt dann das Gemisch, bis der Siedepunkt auf + 100° bis + 110° gestiegen ist. Das bis dahin Uebergegangene ist Holzalkohol. Man lässt dann die Retorte erkalten, behandelt den Inhalt mit wasserfreiem Aether, welcher den Borsäure-Aether auflöst und wasserhaltige Borsäure zurücklässt. Die Aetherlösung wird abdestillirt und der Rückstand bis zu + 110° erhitzt und dann erkalten gelassen, worauf er zweifach-borsaures Methyloxyd ist.

Es bildet bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine weiche Masse, welche sich zu Fäden ausziehen lässt, kann entzündet werden und verbrennt mit einer tiefer grünen Flamme, wie die entsprechende Aethyloxydverbindung. Durch Wasser wird es sogleich unter starker Wärme-Entwickelung zersetzt in Holzalkohol und in wasserhaltige Borsäure. Vermischt man die Lösung desselben in wasserfreiem Holzalkohol mit einer Lösung von wasserfreier Baryterde in demselben Lösungsmittel, so schlägt sich sogleich borsaurer Baryt nieder. Ebelmen hat nicht angegeben, ob dabei neutraler borsaurer Baryt in der Lösung zurückbleibt, was wohl möglich wäre, da das Methyloxyd kein Wasser antrifft, um sich in Holzalkohol zu verwandeln. Dieser Aether besteht aus $C^2H^6O + 2\ddot{B}$

Wird wasserfreier Holzalkohol mit seinem mehr-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 137.

fachen Gewicht wasserfreier Borsäure vermischt und destillirt, so verwandelt er sich in Methylläthergas und die Borsäure bleibt wasserhaltig zurück.

Ebelmen und Bouquet [1]) haben noch eine andere Methyloxyd-Verbindung mit Borsäure hervorgebracht, indem sie das Gas von Borsuperchlorid in wasserfreien Holzalkohol leiteten, auf dieselbe Weise, welche bei der Aethyloxyd-Verbindung angeführt wurde.

Der abgeschiedene Aether wird aus einer Retorte destillirt. Sobald dabei der Siedepunkt constant wird, wechselt man die Vorlage. Das bis dahin Uebergegangene ist Holzalkohol, welcher Salzsäure enthält. Darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis der Siedepunkt zu steigen anfängt. Durch einige Rectificationen des Destillats, bei denen das zuerst Uebergehende abgenommen wird, erhält man es von einem constanten Siedepunkte von + 72°.

Dieser Aether bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, hat einen durchdringenden, an Holzalkohol erinnernden Geruch, und 0,9551 specif. Gewicht bei + 0°.

Er lässt sich entzünden und verbrennt mit grüner Flamme ohne Rückstand. Er löst sich in Wasser auf, fängt aber bald an, dadurch in Holzalkohol und in Borsäure zersetzt zu werden. Er besteht aus $3C^2H^6O + \ddot{B}$. Sein Gas hat 3,66 specif. Gewicht. Wenn sich die einfachen Volume zu 4 condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 3,5903.

Wendet man zur Bereitung dieser Aetherart einen Holzalkohol an, welcher nicht völlig frei von den Stoffen ist, die ihm eingemengt sein können, so erhält man den Aether nicht abgeschieden, sondern ein

---

1) Ann. d. Chem. u. Phys. XVII, 59.

braunes Liquidum. Wird dieses destillirt, bis der Siedepunkt auf + 80° gestiegen ist, so theilt sich das Destillat, indem sich der Aether daraus abscheidet. In der Retorte bleibt eine schwarze Masse zurück, welche mehr als die Hälfte von dem angewandten Holzalkohol ausmachen kann.

Versuche, um kieselsaures Methyloxyd hervorzubringen, wollten nicht glücken, der Holzalkohol schwärzte sich durch das Kieselsuperchlorid und es wurden stinkende Destillations-Producte gebildet.

Essigsaures Methyloxyd mit Chlor.

Cloëz [1]) hat bemerkt, dass essigsaures Methyloxyd mit Chlor dasselbe Verwandlungs-Product gibt, wie ameisensaures Aethyloxyd. Er scheint jedoch nicht auf den Widerspruch in dem Resultat aufmerksam gewesen zu sein mit der Ansicht, dass diese Verwandlungsproducte Aetherarten sind, worin der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, welches dieselbe Rolle spielt. Es scheint als müsse ein Factum, welches an und für sich natürlich, aber der Theorie, von welcher man ausgeht, widerstreitend ist, einige Aufmerksamkeit erregen.

Zimmtsaures Methyloxyd.

Emil Kopp [2]) hat zimmtsaures Methyloxyd hervorgebracht. Die Säure wird in warmem Holzalkohol aufgeschlämmt, und Salzsäuregas bis zur Sättigung hineingeleitet. Der Aether wird darauf mit Wasser ausgefällt, getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Er ist ein öläbnliches, farbloses Liquidum, riecht angenehm gewürzhaft, hat 1,106 specif. Gewicht, und siedet erst bei + 241°.

Methylrhodanür.

Cahours [3]) hat das Methylrhodanür dargestellt. Es

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 16.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII. 282.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 261.

wird erhalten, wenn man gleiche Theile Rhodankalium und schwefelsaures Methyloxyd-Kali in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt. Diese Destillation ist jedoch schwierig auszuführen, weil das Sieden sehr stossend wird. Die Retorte muss hoch und 10 Mal grösser sein, als die angewandte Masse, wenn nicht Theile durch das Stossen in den Retortenhals geworfen werden sollen. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbliches, schweres, ölartiges Liquidum über, welches über Chlorcalcium getrocknet und dann umdestillirt Methylrhodanür ist.

Es ist flüssig, farblos, klar, riecht betäubend und lauchähnlich, hat 1,115 specif. Gewicht bei + 16°, und siedet zwischen + 132° und 133°. Wasser löst sehr wenig davon auf und nimmt den Geruch davon an. Von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Salpetersäure von mittlerer Stärke löst es in der Wärme ebenfalls auf, scheidet es aber beim Erkalten wieder ab.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	32,98	4	32,858
Wasserstoff	4,21	6	4,094
Stickstoff	19,04	2	19,143
Schwefel	43,97	2	43,905

$= C^2H^6 + C^2N^2S^2$. Das specif. Gewicht in Gasform fand Cahours = 2,549 bis 2,57. Nach einer Condensation der Bestandtheile zu 4 Volumen berechnet ist es 2,527.

Es absorbirt im Tageslichte langsam Chlorgas und setzt dabei schöne Krystalle von Chlorcyan ab. Von Kalihydrat wird es in der Wärme unter Bildung von Ammoniak und Zweifach-Schwefelmethyl zersetzt,

wobei zugleich kohlensaures Kali und Cyankalium gebildet werden.

Durch Ammoniak wird es bald in einen braunen, humin(paracyan)artigen Körper verwandelt, wobei sich auch ein wenig von einem krystallisirenden Körper bildet.

Durch Zweifach-Schwefelkalium in Alkohol wird es in Rhodankalium und in Zweifach-Schwefelmethyl verwandelt.

Zweifach Schwefelmethyl.

Cahours[1]) hat auch das Zweifach-Schwefelmethyl hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von Zweifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk vermischt und destillirt. War das Schwefelkalium frei von einer höheren Schwefelungsstufe, so geht der grösste Theil zwischen + 110° und + 120° über. Es wird dann über Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt, wobei man in einer besonderen Vorlage aufsammelt, was bis zu einem Siedepunkte von + 116° übergeht, darauf geht zwischen + 116° und + 118° das Zweifach-Schwefelmethyl über, und das dann Zurückgebliebene enthält eine höhere Schwefelverbindung und geht erst zwischen + 160° und + 170° über.

Das Zweifach-Schwefelmethyl ist ein klares, farbloses Liquidum, welches das Licht stark bricht, und unerträglich und anhaltend nach Lauch riecht. Sein specif. Gewicht ist 1,046 bei + 18°, und sein Siedepunkt liegt zwischen + 116° und + 118°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Wasser ist es kaum auflöslich, aber es lässt sich mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischen.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 257.

Von einer starken Lauge kann es unverändert wieder abdestillirt werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte unverändert aufgelöst, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,45	2	25,500
Wasserstoff	6,40	6	6,355
Schwefel	67,90	2	68,145

$= C^2 H^6 S^2$. Sein Gas hat nach Versuchen 3,287 specif. Gewicht. Berechnet nach einer Condensation zu 2 Volumen ist es 3,2565.

Von verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen, aber eine Säure von mittlerer Stärke greift es mit grosser Heftigkeit an, und bringt damit eine gepaarte Salpetersäure hervor, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht worden ist. Aber wahrscheinlich ist sie ein Seitenstück zu der, welche sich aus den entsprechenden Aethyl- und Amyl-Verbindungen bildet. Das Kalisalz davon krystallisirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Das Barytsalz bildet glänzende Blätter, und die Salze von Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd werden ebenfalls krystallisirt erhalten.

Dreifach Schwefelmethyl.

Cahours fand, dass wenn man KS^5, anstatt KS^2, zur Bereitung anwendet, zuerst Zweifach-Schwefelmethyl übergeht, und dass, wenn man die Vorlage wechselt, nachdem der Siedepunkt + 200° erreicht hat, Dreifach-Schwefelmethyl übergeht, in Gestalt eines etwas gelblichen Oels, welches in seinen chemischen Reactionen im Uebrigen sich dem vorhergehenden ähnlich verhält. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

unangenehm. Der Geschmack ist nach Zeise süss. Nach Cahours hat es 1,143 specif. Gewicht bei + 15° und seinen Siedepunkt zwischen + 170° und + 172°. Nach Zeise ist das specif. Gewicht 1,17 (die Temperatur ist nicht angegeben), und der Siedepunkt + 154°. Es lässt sich nicht eher entzünden als bis alles erwärmt worden ist, und es verbrennt dann mit leuchtender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es besteht nach beider Analysen aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
	Zeise	Cahours		
Kohlenstoff	28,734	29,60	9	19,486
Wasserstoff	5,300	5,07	18	4,899
Schwefel	52,100	52,31	6	52,532
Sauerstoff	13,866	13,02	3	13,803

$= C^2H^6O\ddot{C} + 2C^2H^6S\ddot{C}$. Cahours fand das specif. Gewicht in Gasform = 4,266. Haben sich die 36 Volumen zu 6 Vol. condensirt, so wiegt es nach der Rechnung 4,2245. Jeder von diesen zusammengesetzten Bestandtheilen, kohlensaures Methyloxyd und Methyloxyd-Sulfocarbonat, macht in Gasform 2 Volumen auf 1 Atom aus. Daraus sieht man ein, dass sich diese 6 Volumen ohne Condensation vereinigt haben.

Eine geringere Quantität davon setzt, wenn man sie mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol digerirt, bald kohlensaures Kali ab, von dem dabei mehr gebildet wird, als das Salz enthält, bis das Methyl-Sulfocarbonat in Methyl-Sulfhydrat verwandelt worden ist.

Durch Chlor wird es im Tageslichte in einen krystallisirenden Körper verwandelt, welcher beim Zutritt von Sonnenschein schmilzt und darauf zuletzt Krystallnadeln bildet.

Heintz [1]) hat das ölähnliche Product untersucht, welches man in geringer Menge bei der Bereitung von Oenylalkohol (Aceton) durch trockne Destillation von Bleizucker mit seinem halben Gewicht Kalk bekommt. Es wird aus dem Oenylalkohol durch Wasser abgeschieden und besteht aus mehreren ölähnlichen Verwandlungs-Producten der Essigsäure, welche nach dem Austrocknen über Chlorcalcium durch eine fractionirte Destillation getrennt werden können. Heintz sammelte davon die Portion auf, welche zwischen + 120° und + 130 überging, worauf sich der Siedepunkt allmälig auf + 300° erhöhte, und in der Retorte zuletzt eine theerähnliche Masse zurückblieb. Oenyloxyd.

Durch vorsichtige Rectification des ersten Destillats bekam er einen farblosen, ölähnlichen Körper, welcher die Eigenschaften des Oenyloxyds besass und ausserdem auch die Zusammensetzung desselben, welche er fand (C = 75,12, H = 12,48):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,544	6	73,513
Wasserstoff	10,272	10	10,179
Sauerstoff	16,184	1	16,310

= $C^6H^{10}O$, was die Zusammensetzung des Oenyloxyds ist.

Die Oele welche in höherer Temperatur übergehen, sind Gemenge, welche vielleicht ähnliche Verbindungen enthalten, aber worin der Gehalt an Kohlenstoff um so grösser wird, je höher der Siedepunkt ist, bei dem das Oel übergeht, und Wasserstoff und Sauerstoff abnehmen. Sie konnten nicht getrennt werden. Einen Bestandtheil, welcher Kane's Duma-

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 277.

sin (Jahresb. 1840, S. 606) entsprochen hätte, konnte Heintz nicht darin finden.

Naphtalinschwefelsäuren.

Laurent[1]) hat ganz kurz die Existenz von einigen gepaarten Schwefelsäuren angekündigt, worin der Paarling ein Chlorür oder Bromür von zusammengesetzten Radicalen ist, wie sie durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin erhalten werden. Vermuthlich werden diese Säuren ausführlicher beschrieben werden, so dass ich Gelegenheit erhalte, auf sie weiter zurückzukommen.

Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen.

Caffee.

Payen[2]) hat Versuche zur Analyse des Caffee's ausgeführt, wonach die Bestandtheile desselben folgende sind:

Lignin (Cellulose)	34
Hygroscopisches Wasser	12
Fett	10—13
Gummi (Dextrin, Traubenzucker) unbestimmte Pflanzensäure	15,5
Legumin	10
Caffeesaures Caffein-Kali	3,5—5
Freies Caffein	0,8
Stickstoffhaltiger Stoff	3
Flüchtige Oele, mehrere Arten	0,003
Asche aus gewöhnlichen Bestandtheilen	6,697.

Man kann hier fragen, ob die unbestimmte Pflanzensäure Caffeegerbsäure gewesen ist, welche hier fehlt.

Mutterkorn.

Bonjean[3]) hat eine Analyse des Mutterkorns (Secale cornutum) mitgetheilt, nach welcher darin enthalten sind:

1) Revue scientif. et industr. XXXI, 234.
2) Journ. f. pract. Ch. XXXVIII, 461.
3) Traité th. et prat. de l'ergot, p. 66.

Fettes Oel (giftiges)	37,50
Ergotin mit Extractivstoff	13,25
Braunes Harz	2,35
Pulverförmiger, röthlicher Körper (Ergotin Wiggers)	0,40
Stearin	0,63
Gummi	1,62
Gluten vegetabile	0,12
Violetter Farbstoff	0,40
Fungin	1,12
Phosphorsaures Kali und phosphorsaure Talkerde	0,75
Phosphorsaurer Kalk (Knochenerde)	3,42
Eisenoxyd	0,31
Kieselsäure	0,87
Lignin (Cellulose)	24,35
Wasser	3,25

Ausserdem Spuren von Traubenzucker und einem riechenden Körper, und von Kupferoxyd (?).

Reinsch [1]) hat das Spartium Scoparium untersucht und darin, ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen, eine grosse Menge Pflanzenleim gefunden, welcher aus der Infusion durch Gerbsäure fällbar ist, und einen eigenthümlichen bitteren Körper, analog dem aus Quassia, und von dem er es als *wahrscheinlich* betrachtet, dass er krystallisirbar sei. In der Wurzel fand er Stärke, welche in dem Stamme und den Zweigen fehlte.

Derselbe [2]) hat auch die Sumbulwurzel untersucht und darin ein Harz gefunden, welches er Sumbulamsäure nennt, und worüber er die Erfahrung gemacht zu haben glaubt, dass wenn man es in Alkohol

1) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 141.
2) Das. XIII, 68.

auflöst und Salzsäuregas in die Lösung leitet, es sich dadurch in eine Verbindung von Harz mit Aethyloxyd verwandeln lasse.

Bley [1]) hat einige Versuche über die Bestandtheile der Blumen von Plantago medio angestellt. Er fand darin ausser gewöhnlichen Bestandtheilen einen rothen Farbstoff und ein leicht veränderliches flüchtiges Oel.

Robiquet d. J. [2]) hat die Aloe socotrina analysirt und darin gefunden:

Aloetin	85,00
Ulminsaures Kali	2,00
Schwefelsauren Kalk	2,00
Galläpfelsäure	0,25
Albumin	8,00
Kohlensaures Kali	Spuren.
Phosphorsauren Kalk	
Kohlensauren Kalk	

Riegel [3]) hat einen Beitrag zur Kenntniss über die Bestandtheile der Schwämme geliefert, und Goldmann [4]) hat Versuche über den Inhalt von Peziza inquinans mitgetheilt.

Untersuchungen von Aschen.

Knop [5]) hat, ausser einer Betrachtung über richtige Aschen-Bestimmungs-Methoden, eine Zusammenstellung aller bis jetzt gemachten Aschen-Analysen mitgetheilt. In Bezug auf den Gehalt an Thonerde, welcher in der Asche von verschiedenen Flechten gefunden worden ist, so betrachtet ihn Knop [6]) als

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 169.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 173.
3) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 168.
4) Poggend. Ann. LXVII, 129.
5) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 14.
6) Das. S. 347.

zufällig und mechanisch mitgefolgt. Dabei muss jedoch erinnert werden, dass Lycopodium complanatum weinsäure Thonerde enthält, welche ausgezogen werden kann und in der Färberei wirklich zum Beizen angewandt wird. Crasso[1]) hat die Asche der Weinrebe untersucht. Zaalmüller, Fleitmann und Horsford[2]) haben die Asche von Spinacea oleracea, Scirpus lacustris, Lolium perenne und Trifolium pratense analysirt. Namur[3]) die Asche der Blätter von Brassica Rapa. Petzholdt[4]) hat die Asche von gesundem und von brandigem Waitzen derselben Art verglichen. Erdmann[5]) hat wichtige Beiträge in Betreff der Asche und des Schwefelgehalts der Samen geliefert.

Daubeny[6]) hat bei einer Darstellung von landwirthschaftlichen Versuchen mit Circulationsbau, wobei also die Pflanzen auf ungleichem Boden in verschiedenen Jahren hervorgebracht wurden, die Bestandtheile der Asche für jeden Jahrgang von einerlei Pflanzen untersucht, und hat sie sehr verschieden gefunden. Diese Versuche betreffen Roggen, Kartoffeln, Rüben, Hanf und Lein. Sie legen dar, dass weder die absolute Quantität der Asche von einerlei Pflanze gleich ist, noch dass das wechselseitige Verhältniss zwischen den Bestandtheilen dasselbe bleibt. Im Allgemeinen hat er gefunden, dass sich in der Asche der Pflanzen von allen Bodenarten sehr wenig Natron in einer anderen Form als in der von Kochsalz findet, und dass

---

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVII, 67.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 380—391.
3) Das. LIX, 264.
4) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 48.
5) Das. XXXVI, 275.
6) Das. XXXIX, 71.

es eigentlich Kali ist, welches in die organischen Verbindungen eintritt, die beim Verbrennen zerstört werden und das Alkali frei hinterlassen. In Betreff der interessanten Einzelheiten dieser Versuche muss ich auf die Abhandlung verweisen, weil sie eigentlich mehr in die Agronomie als in die Chemie gehören.

Thierchemie.

Matteucci[1]) hat eine Arbeit über diejenigen Phänomene bei lebenden Körpern, besonders bei Thieren, welche auf physikalischen Verhältnissen beruhen, herausgegeben. Es werden darin abgehandelt: Einsaugungen durch Capillarkraft, Endosmose und Exosmose, Absorption, Digestion, Athmen, Blutbildung, Ernährung, Wärme-Entwicklung, Elektricität-Entwicklung und elektrische Einflüsse, Licht-Entwickelung, Wirkungen von Schwere, Wärme, Licht, Nervenkraft, Muskelkraft, Kreislauf der Flüssigkeiten, Stimme, Gehör und Gesicht. Sie enthält zwar keine, für jetzt neue Facta, sondern sie ist eine mit grosser Klarheit ausgeführte Zusammenstellung der älteren, späteren und neuesten Untersuchungen über jene Verhältnisse. Die Arbeit hat ein Verdienst, welches hoch geschätzt werden muss, und welches darin besteht, dass sie sich in ihren Schlüssen nicht über das hinaus erstreckt, was die Versuche unmittelbar veranlassen, und dass sie deutlich zu erkennen gibt, was wir noch nicht erklären können. Dadurch stellt sich diese Arbeit in ein höchst vortheilhaftes Licht, und sie macht eine so angenehme

Physiologische Arbeiten.

1) Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants. Par C. Matteucci. Paris. v. Masson.

Unterbrechung gegen die chemischen Probabilitäts-Physiologien der gegenwärtigen Zeit, welche die überzeugendste Sprache anwenden uns einzubilden, dass wir verstehen, was wir begreifen zu können doch noch weit entfernt sind. Als Beispiel mag angeführt werden, dass wenn Liebig die Zahl für die Wärme-Einheiten, welche beim Verbrennen einer bestimmten Quantität von Kohlenstoff und Wasserstoff entwickelt wird, darüber hinaus vergrössert, was Versuche angeben, um die Wärmequantität zu bekommen, welche in einem lebenden Thier entwickelt wird, um gleich zu sein mit der, welche der Kohlenstoff und Wasserstoff, gemengt mit Kohlensäure und Wasser entwickelt haben würden, wenn sie in Sauerstoffgas zu Kohlensäuregas und Wasser verbrannt worden wären, so bemerkt Matteucci, nachdem er Dumas und Liebig's Theorie über nicht stickstoffhaltige Nahrungsmittel als Brennmaterialien angeführt hat, dass wenn es auch nicht bestritten werden könne, dass Kohlenstoff oder Wasserstoff, wenn sie auf nassen Wege in Kohlensäure und in Wasser verwandelt werden in dem Moment, wo sie aus einer bestehenden organischen Verbindung ausgeschieden werden, Wärme entwickeln, diese doch unmöglich in derselben Quantität entstehen kann, als wenn ungebundener Kohlenstoff und Wasserstoff durch Sauerstoffgas in Kohlensäure und in Wasser verwandelt werden. Die erste Vereinigung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff muss schon mit einer Wärme-Entwickelung begleitet gewesen sein, und um eben so viel muss die weniger betragen, welche die nachher stattfindende Verwandlung in Kohlensäure und Wasser hervorbringt, und so lange uns die Grösse dieses Abzugs noch unbekannt ist,

fehlt einer Berechnung der Quantität von Wärme, welche bei der Bildung von Kohlensäure und Wasser in lebenden Körpern entwickelt wird, durchaus aller Grund, und es ist deutlich, dass es noch eine andere Quelle für die Entwickelung und Regulirung der Wärme geben müsse, welche uns aber noch unbekannt ist.

Die Darstellung des Einflusses der Elektricität und der Erregung derselben durch Muskeln und Nerven (Jahresb. 1845, S. 651) ist verhältnissmässig ziemlich lang ausgedehnt, aber diess wird bei einer wissenschaftlichen Aufstellung von Thatsachen, für die der richtige Leitfaden noch nicht gefunden worden ist, ganz unvermeidlich, weil das Wesentliche nicht von dem Unwesentlichen unterschieden werden kann. Er wiederholt hier den Ausdruck seiner Ueberzeugung, dass es nicht bewiesen werden könne, dass die Nerven durch einen *elektrischen Strom* wirken (Jahresb. 1847, S. 820), und er kommt dann zu dem Schluss, dass die Nervenkraft etwas Eigenthümliches sei, von derselben Art, wie die Elektricität, das Licht und die Wärme, so höchst ähnlich und verwandt der Elektricität, dass es selbst Inductions-Phänomene hervorbringt, deren Dasein er auf eine sehr aufklärende Weise darlegt, und für welcher eignen Kraft Ströme die Nerven die Leiter werden. Darin besteht eine von den wenigen Vermuthungen, welche Matteucci sich in dieser Arbeit erlaubt hat.

Bei dieser Hypothese kann die Erinnerung gemacht werden, dass sie, wie man sich früher auszudrücken pflegte, *entia praeter necessitatem multiplicat.* Da wir sowohl aus Matteucci's Versuchen als auch aus früheren von Anderen ersehen haben, dass bei gewissen Thieren aus Theilen des Nervensystems Elektricität nicht bloss entwickelt, sondern

selbst zu gewaltsamen, beweisbar elektrischen Schlägen angewandt werden kann, so ist es deutlich und klar, dass die Elektricität eine Kraft ist, welche von dem Nervensystem erregt und angewandt werden kann. Aber wenn auch Matteucci's Versuche darlegen, dass die Wirkungen der Nerven nicht darin bestehen, dass sie einen elektrischen Strom leiten, gleichwie dieser von einem Metalldraht geleitet wird, so folgt daraus doch nicht, dass eine andere in der übrigen Natur nicht vorhandene Kraft in dem Nervensystem der Thiere entstehen und mit diesem wieder verschwinden müsse. Schon diese Vergänglichkeit spricht dagegen. Es will scheinen, als läge es am nächsten, in der lebenden und todten Natur als allgemeine Grundkraft die Elektricität zu vermuthen, aber hier nicht wirkend in Gestalt von gewöhnlichen Strömen, sondern nach einer von den vielen anderen Arten, in welchen sie ihre Wirksamkeit äussert, welche uns zu erforschen noch nicht geglückt ist. Denkt man nur an die Hervorbringung dieser Kraft durch Induction, und an die Art, nach welcher ein zugleich vorhandener magnetischer Strom zur Induction des elektrischen mitwirken muss, so wird eine besondere neue Kraft in der aura nervea noch weniger wahrscheinlich, und es dürfte sich in Zukunft wohl beweisen lassen, dass das im Nervensysteme Wirksame die allgemeine Grundkraft der Natur ist, angewandt in einer für den thierischen Organismus ganz eigenthümlichen Weise.

Matteucci hat durch seine Arbeit der Physiologie einen grossen Dienst erzeigt. Selbst diejenigen, welche den neueren Fortschritten der Wissenschaft mit der Aufmerksamkeit gefolgt sind, dass ihnen jedes einzelne Factum schon bekannt ist, werden sich

interessiren, sie hier zu einem corpus doctrinae zusammengestellt zu sehen.

Matteucci [1]) hat ferner eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Erregung elektrischer Ströme durch Berührung ungleicher thierischer Theile in einer gewissen Ordnung mitgetheilt, und er hat durch neue Versuche die früher gemachte Beobachtung bestätigt, dass wenn in dem Nerv eines eben getödteten Frosches der positive Strom in der Richtung von dem Rückenmark nach den Extremitäten geht, das Schliessen der Kette heftigere Wirkungen hervorbringt, und der fortdauernde Strom die Reizbarkeit des Nerven rascher erschöpft, wiewohl sich die Muskeln während des letzteren in Ruhe befinden, als wenn der negative Strom in derselben Richtung geht, wobei sich nicht blos die Reizbarkeit des Nervens während des fortdauernden Stroms besser erhält, sondern selbst bedeutend erhöht wird, wenn sie vorher im Abnehmen begriffen gewesen war. Dies ist eine wichtige Erfahrung, deren Ursache in Zukunft zu entdecken wohl einmal glücken dürfte, welche dann viel Licht in dem Begriff von der Art des im Nervensystem Wirkenden geben kann.

Versuche über die Verdauung.

Boussingault [2]) hat sehr merkwürdige Versuche über die Verdauung angestellt, wovon ich hier nur die allgemeinen Resultate anführen kann, weil es mich zu weit führen würde, wenn ich die Vorkehrungen und Einzelheiten in einem Gegenstande beschreiben wollte, welcher ganz in das Bereich der eigentlichen Physiologie fällt.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen gab Bous-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 109. XIX, 25,
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 444.

singault's Beobachtung, dass der Reis aus dem Kropf einer Ente mehr Fett enthielt, wie derselbe Reis, ehe ihn die Ente gefressen hatte. War dieses Fett aus dem Reis gebildet?

Zu diesem Endzweck liess er die Ente 36 Stunden lang hungern, wobei ihr aber hinreichend Wasser dargeboten wurde. Als die Ente dann getödtet wurde, zeigte sich ihr Magen und Darmkanal nicht leer, die Secretionen in denselben hatten fortgedauert, und wiewohl frei von Nahrungsstoffen, so enthielt der Darmkanal doch solche Stoffe, welche während der Zeit darin abgesondert waren, und diese Stoffe enthielten Fett in hinreichender Menge, um dem Zuschuss in dem untersuchten Reis zu entsprechen, auch hatte sich eine gewisse geringe Quantität Harnsäure in dem hinteren Theile des Darmkanals abgesondert. Da sich diese Quantität von Fett und der Gehalt an Harnsäure bei drei auf dieselbe Weise behandelten Enten gleichfanden, so konnten nachher Versuche über die Fettbildung aus Nahrungsstoffen angestellt werden.

Nach gleich langer Zeit des Fastens liess er die Enten mit verschiedenen Nahrungsstoffen füttern, und nach 10 Stunden, am Ende der Verdauungszeit, dann tödten.

Nun zeigte es sich, dass wenn das Fett aus den eigenen Flüssigkeiten der Ente, welche sich in den Gedärmen angesammelt hatten, von dem abgezogen wurde, welches sich in dem Inhalt der Gedärme befand, ein Theil von dem Fett, welches der Zusammensetzung des Reis' angehört hatte, absorbirt worden war.

Stärke und Zucker bildeten während des Verdauungs-Processes kein Fett, und Gummi arabicum

erlitt während der Verdauung keine Veränderung, sondern es wurde mit dem Koth weggeführt. Die Quantität der Harnsäure im Koth war in diesem Falle eben so gross, wie wenn die Ente keine Nahrung bekam.

Das Fett von Speck wurde bis zu 0,84 Grammen für jede Stunde absorbirt, und was übrig blieb, d. h. was nicht absorbirt wurde, folgte den Excrementen, und der Koth enthielt nicht mehr Harnsäure, als wenn die Ente keine Nahrung bekam.

Cacao veranlasste eine eben so grosse Absorption von Fett in einer Stunde, und der Ueberschuss folgte dem Koth.

Albumin, Fibrin und Casein, frei von Fett, veranlassten die Neubildung einer gewissen geringeren Quantität von Fett während der Verdauung, und in den Koth wurde viel Harnsäure abgesondert.

Leim brachte dasselbe Resultat hervor. Boussingault hält dieses für einen neuen Beweis der Unrichtigkeit der von Magendie vertheidigten Ansicht, dass der Leim durchaus keine ernährende Eigenschaften besitze.

Fleisch entsprach allen Zwecken eines Nahrungsstoffs, weil es alle Stoffe enthielt, welche für die Ernährung erforderlich waren, und es war das einzige von diesen, welches von der Ente gutwillig verzehrt wurde.

Bei einer Vergleichung des Kohlenstoffgehalts in diesen Nahrungsstoffen mit der Quantität Kohlenstoff, welche in einer bestimmten Zeit durch das Athmen der Ente als Kohlensäure weggeht, zeigte es sich, dass nur Fleisch und Leim hinreichend Kohlenstoff enthielten, aber alle übrigen nicht, deren Gehalt also durch Zusatz von anderen, nicht stickstoffhaltigen Stoffen

(Brennmaterial, nach der Liebig-Dumas-Boussingault'schen Theorie) vergrössert werden müsste.

Bernard [1]) hat durch einen recht schönen Versuch gezeigt, dass die Beschaffenheit des Chylus und Harns der Thiere von der Art der Nahrungsmittel abhängt. Bei fleischfressenden Thieren bezeichnet er es als Charactere, dass der Chymus sauer ist, der Chylus milchähnlich, der Harn klar, bernsteingelb und sauer. Bei grasfressenden Thieren dagegen ist der Chymus alkalisch, der Chylus klar, und der Harn trübe und alkalisch.

Als er Kaninchen mit gekochtem Fleisch und Hunde mit Brei von Kartoffeln und Möhren fütterte, so bekam der Harn der Kaninchen alle Eigenschaften von dem eines fleischfressenden Thiers, und der von dem Hunde wurde ganz so beschaffen, wie von einem grasfressenden Thier. Wiewohl dieses Resultat wohl hätte vorausgesehen werden können, so ist es doch von grossem Interesse. Er bestätigte ausserdem auch die ältere Erfahrung, dass nach dem Durchschneiden der zum Magen gehenden Zweige des achten Nervenpaars alle Digestion im Magen aufhört. Es ist zu bedauern, dass er dabei nicht auch Wilson's Angabe prüfte, nach welcher der Verdauungsprocess ununterbrochen fortdauert, wenn man durch die abgeschnittenen Nerven einen schwachen elektrischen Strom leitet.

Knochenbildung beim Schwein.

Boussingault [2]) hat Untersuchungen über die Entwickelung der Knochenbildung beim Schwein angestellt. Die Resultate ergeben sich aus der folgengen Aufstellung:

---

1) Comptes rend. XXII, 534.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 486.

	Gewicht des Schweins.	Skelett in der Luft getrocknet.	Skelett nach dem Brennen.	Phosphor-Säure.	Kalk.
	Kilog.	Grammen	Grammen	Grammen	Grammen
Neugebornes Ferkel . . .	0,65	48	21	9	10
Zuwachs nach 8 Monaten. .	60,55	2901	1353	591	701
Zuwachs in 8 Monaten . .	59,95	2853	1332	582	691
Täglicher Zuwachs	—	11,7	5,5	2,4	2,8
Bei einem Alter von 11½ Monat	67,24	3407	1586	711	841
Zuwachs in 93 Tagen . . .	6,69	554	254	129	150
Zuwachs für jeden Tag . .	—	6	2,6	1,4	1,6

Die gebrannten Knochen von dem älteren Ferkel bestanden aus:

Kalkerde	53,0
Talkerde	1,8
Alkalisalz	0,4
Phosphorsäure	44,8

Die Kohlensäure war bei dem Brennen völlig ausgetrieben. Boussingault berechnet im Uebrigen den phosphorsauren Kalk in der Knochenerde zu $\dot{Ca}^3\dddot{P}$, was ein Irrthum ist; er ist nämlich $\dot{Ca}^2\dddot{P} + \dot{Ca}^3\dddot{P}$.

Diese Versuche legen dar, wie das Knochengerüste während der ersten Lebensperiode in einem grösseren Verhältnisse zugenommen hat, als während der letztern. Das Ferkel wurde während der letzten 93 Tage mit einem Brei von gekochten Kartoffeln gefüttert, wozu die Kartoffeln 544 Kilogrammen betrugen. Durch Analyse dieser Kartoffeln wurde ihr Gehalt an Phosphorsäure und an Kalkerde bestimmt. Sie enthielten die Phosphorsäure im Ueberschuss, aber nur 98 Grammen Kalk, und dennoch hatten die Knochen während der Zeit 150 Grammen an Kalk zugenommen, während der abgegangene Koth nach von Zeit zu Zeit damit angestellten Untersuchungen 216 Grammen Kalk weggeführt hatte. Der Zuschuss von Kalk in den Knochen und der Kalk in dem Koth hatte also

268 Grammen mehr betragen, als die verbrauchten Kartoffeln enthielten. Dieser Kalk-Zuschuss, welcher ganz unerwartet aussieht, hat jedoch eine ganz natürliche Quelle, nämlich in dem Wasser, welches das Ferkel zu saufen bekam und mit welchem die Kartoffeln gekocht wurden. Dieses Wasser enthielt in 100000 Theilen 19,9 Th. reine Kalkerde, und es wurden davon in den 93 Tagen 900 Liter verbraucht.

Legt man nun den Kalkgehalt des Wassers und der Kartoffeln zusammen, so beträgt er 277 Grammen, und der Kalk, welcher in den Knochen zurückgeblieben und mit dem Koth weggegangen ist, macht 268 Grammen, welche sich von jenen nur um 9 Grammen unterscheiden, welche aus Verlusten sowohl von Wasser als auch von dem Futter, die nicht vollkommen vermieden werden konnten, leicht zu erklären sind.

Blut und dessen Bestandtheile.

Ist das Alkali des Blutes kohlensaures?

Liebig [1]) hat darzulegen gesucht, dass das Blut kein kohlensaures Alkali enthalte. Er verdünnte 4 bis 5 Pfund Ochsenblut mit der doppelten Volummenge Wassers, coagulirte es dann durch Kochen, presste das Coagulum aus, und verdunstete eine dem Blute gleiche Gewichtsmenge von der klaren, alkalischen Flüssigkeit in einer Retorte bis davon ungefähr nur noch 40 Cub. Centim. übrig waren. Dieser Rückstand bildete einen grünbraunen Syrup, welcher in zwei gleiche Theile getheilt wurde. Der eine davon wurde über Quecksilber in eine Glocke geführt und darin bis zur Sättigung des Alkali's mit Salzsäure vermischt, wobei sich aber keine Kohlensäure entwickelte. Die zweite Hälfte wurde über Quecksilber einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, und absorbirte ihr dreifaches Volum Kohlensäuregas. Liebig schliesst

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LVII, 126.

daraus, dass das Alkali im Blute keine Kohlensäure enthalten, und dass das darin enthaltene, dem Ansehen nach freie Alkali basisches phosphorsaures Natron, $\dot{N}a^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, sei, gleichwie Enderlin aus seinen Versuchen mit der Asche geschlossen hatte.

Hiergegen ist Marchand[1]) aufgetreten und hat gezeigt, dass man ohne allen richtigen Grund aus der Asche schliesst, in welcher Verbindung eine unorganische Basis in einem organischen Körper enthalten gewesen ist. Er erinnert an die grosse Menge von Kohlensäure, welche im Blute, besonders dem venösen, enthalten ist, und an die Nothwendigkeit, dass dieses Alkali durch die Kohlensäure mit dem phosphorsauren getheilt werden müsse, um so viel mehr, als es bereits bekannt sei, dass Kohlensäure in einer Lösung von $\dot{N}a^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ sich eines Theils von dem Natron bemächtigt und das phosphorsaure Natron auf den Sättigungsgrad bringt, welchen es in einem so getroffenen Gemisch von $\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ mit $\dot{N}a^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ hat, dass es völlig neutral reagirt. Dieses kann unmöglich bestritten werden. Marchand wiederholte Liebig's Versuche, und er fand, dass wenn das Alkali in dem gelbgrünen Syrup mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt wurde, ein wenig Kohlensäuregas wegging, welches in Barytwasser aufgefangen und aus dem Niederschlage durch Salzsäure wieder ausgetrieben wurde.

Wir sind nun bald seit 10 Jahren so daran gewöhnt, aus dem Laboratorium zu Giessen eine Menge schwankender und übereilter thierchemischer Untersuchungen mit grossen Ansprüchen auf Zuverlässigkeit verkündigt zu sehen, dass man jetzt nur mit

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 321.

einer gewissen Vorsicht von thierchemischen Angaben von dorther Kenntniss nehmen kann. Offenbar ist dieser Gegenstand ein solcher, in welchem der Meister erst späth Kenntnisse zu erlangen angefangen hat, in welchem also die Lehrlinge natürlicherweise allzusehr Anfänger sein müssen.

Die streitige Frage hier ist durchaus nicht so einfach, wie sie aussieht. Als ich vor 40 Jahren das Blut analysirte [1]), zeigte es sich, dass dasselbe nur sehr wenig phosphorsaures Natron enthält, und dass in der Flüssigkeit vom coagulirtem Serum durch Barytwasser nur ein äusserst geringer, durch Kalkwasser so gut wie gar kein Niederschlag entsteht. Ich zeigte, dass die Phosphorsäure, welche in der Asche des Bluts vorkommt, dem grössten Theile nach, und die Schwefelsäure ganz und gar durch Verbrennung von Phosphor und Schwefel hervorgebracht worden sind, welche Bestandtheile der eiweissartigen Körper des Bluts gewesen waren. Coagulirt man das Serum des Bluts durch Kochen mit Wasser, wäscht das Coagulum gut mit siedendem Wasser aus, trocknet und verbrennt

---

1) Diese Untersuchung wird sicher von Vielen als zu den veralteten gehörend betrachtet werden, gleichwie sie allerdings auch zu denen gehört, welche von den Chemikern der jetzigen Zeit vergessen worden sind. Aber richtig beobachtete Thatsachen veralten niemals, sie erhalten sich für alle Zeiten. Diese Abhandlung wurde im Schwedischen 1808, als Einleitung zu dem letzten Theil meiner „Föreläsingar i Djurkemien" gedruckt. Ein Auszug daraus findet sich in den Transactions of the London Medico-Chirurgical Society, T. III, 1813, und als eine besondere Broschüre ist sie von G. Delarive daraus übersetzt, Paris und Geneve 1814. Im Deutschen ist sie in Schweigger's Journal, Bd. X und XI, aufgenommen worden.

es, so erhält man 1,8 Proc. Asche [1]), welche phosphorsauren Kalk, freie Kalkerde und ein wenig kohlensaures Natron enthält.

Dies zeigt, dass sich das Albumin im Blute mit dem Alkali und mit dem Kalk chemisch verbunden befindet, und dass es bei dem Uebergang in den coagulirten Zustand den Kalk zurückhält, aber den grössten Theil von dem Alkali fahren lässt, welches dann, so weit es mit dem Albumin verbunden gewesen war, kohlensäurefrei ist. Das Alkali in der Flüssigkeit hält dadurch seinerseits eine nicht so unbedeutende Quantität von dem coagulirtem Albumin aufgelöst zurück, welches während des Einkochens etwas verwandelt den grüngelben Syrup ausmacht, welchen Liebig erhielt. Aber dies verhindert nicht, dass, da Kohlensäure im Blute enthalten ist, ein Theil des Alkali's auch von dieser aufgenommen werden kann. Dadurch ist es also klar, dass die Flüssigkeit, welche von Liebig untersucht wurde, so wenig kohlensaures Alkali enthalten konnte, dass sich durch eine freie Säure nicht eher Kohlensäuregas daraus entwickelte, als bis sie damit, wie bei Marchand's Versuchen, bis zum Sieden erhitzt wurde.

Schwefelgehalt in den proteinartigen Körpern.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1839, S. 534, und besonders 1840, S. 639, der merkwürdigen Entdeckung von Mulder, dass Albumin und im Allgemeinen die demselben ähnlichen Bestandtheile aus dem Pflanzen- und Thierreiche einen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Körper enthalten, mit dem Phosphor und Schwefel und zuweilen auch phosphorsaure Kalkerde nach ungleichen Verhältnissen und in einer Art verbunden sind, welche noch nicht recht klar ist, dass die ver-

1) Föreläsningar i Djurkemien, II, XLVI.

schiedenen Proportionen von diesen hinzugekommenen Stoffen die Unterschiede begründen, welche zwischen Thieralbumin, Pflanzenalbumin, Fibrin, Casein, Legumin u. s. w. stattfinden, und dass dieser Körper, welchen Mulder *Protein* nennt, daraus abgeschieden, von allen einerlei Eigenschaften und Zusammensetzung hat. Mulder gab für diesen Körper die Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$. Diese Versuche wurden in dem Laboratorium zu Giessen wiederholt und bestätigt, ohne dass man inzwischen auf die Person, welche eigentlich die Entdeckung gemacht hatte, besondere Rücksicht nahm. Man stellte andere Formeln auf und betrachtete die Sache fast ganz wie eine dieser Schule angehöriges Eigenthum. Aber ganz unvermuthet erkannte man den Entdecker öffentlich an, und Liebig [1]) erklärte, dass weder er, noch seine Schüler einen solchen schwefelfreien Körper hätten hervorbringen können, wie Mulder's Protein, noch einen solchen Körper, wie Mulder's Proteinbioxyd, wobei er Mulder aufforderte, sein Verfahren recht umständlich zu beschreiben. Die Veranlassung zu dieser Front-Veränderung entstand durch die Beobachtung, dass wenn diese schwefelhaltigen Körper mit Königswasser behandelt werden, sich nicht aller Schwefel zu freier und mit Chlorbarium fällbarer Schwefelsäure oxydirt, was dagegen stattfindet, wenn man den Körper durch Verpuffen mit Salpeter und kohlensaurem Kali zerstört. Man hatte gefunden, dass das nach Mulder's Angabe bereitete Protein durch diese Behandlung noch Schwefelsäure hervorbrachte, welche in dem verbrannten Rückstande gefunden wurde. Darauf gab Liebig einem seiner Schüler in dem

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVII, 129 und 131.

Laboratorium zu Giessen, Laskowsky, den Auftrag, durch Versuche zu beweisen, dass ein solcher schwefelfreier Körper, wie Mulder's Protein, nicht existire, und dieses wurde in einer weitläufigen Arbeit ausgeführt [1]). Laskowsky hatte eine leichtere Methode, wie die von Mulder vorgeschriebene, gefunden um schwefelfreies Protein zu bekommen, welches aber, um den deutlichen Zweck mit dieser Schrift nicht zu verfehlen, nicht für Protein angesehen werden durfte, in Folge dessen er es mit höhnender Höflichkeit Mulder anheimstellt, ob er nicht selbst finden werde, dass die ganze Entdeckung keinen Werth habe.

Es ist ein Gebrauch von Liebig, dass wenn das Ansehen eines wissenschaftlichen Zeitgenossen gekränkt werden soll, er selbst ganz kurz die Einleitung zu der Fehde gibt, und darauf die Arbeiten des älteren Wissenschaftsmanns von jungen Männern durchhecheln und widerlegen lässt, welche unter Liebig's Leitung eben erst auf die Bahn der chemischen Forschung geführt wurden. Dieses hat den doppelten Vortheil, dass auf der einen Seite die Widerlegung durch den Anfänger für den älteren Gelehrten um so höhnender wird, und auf der anderen Seite, dass wenn es sich am Ende offenbaren sollte, dass die dienstwillige Lehrprobe keine so richtige Resultate gegeben habe, es nicht die Schuld des Meisters, sondern die des Anfängers ist. Diese Handlungsweise hat inzwischen gelegentlich die gewünschte Wirkung gehabt, und gewöhnlich ist es der Fall gewesen, dass die Menge der Wissenschaftsleute entweder aus blindem Vertrauen auf das von Liebig ausgegangene

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 129.

Edict, oder um sich nicht dem Missfallen der furchtbaren wissenschaftlichen Autorität auszusetzen, es sogleich für ganz zuverlässig angenommen hat.

Mulder hat den ihm hingeworfenen Handschuh aufgenommen und den Streit auf ein Feld gezogen, auf welchem sein Gegner ihn vielleicht nicht zu treffen erwartet hatte [1]). Mulder hat die Geschichte der Behandlung des Proteins von Liebig und seiner Schule in einer Art dargestellt, deren Richtigkeit von einem jeden, welcher seit 1838 den Fortschritten der Wissenschaft gefolgt ist, bezeugt wird, und durch die in seiner Schrift gegebenen Citate für jede Angabe kann die Uebereinstimmung mit der Wahrheit auch von denen geprüft werden, welche ihr nicht gefolgt sind. Die Darstellung zeigt diese Behandlung von einer moralisch dunklen Seite, allerdings schon früher im Stillen bemerkt, aber niemals öffentlich ausgesprochen, sie bezeichnet die rechte Quelle zu diesen Anfällen, verfasst in einem mit gewöhnlicher Gesittung nicht übereinstimmenden Tone, welcher seit ungefähr 20 Jahren von Giessen aus gegen so viele wissenschaftliche Zeitgenossen gerichtet worden ist, besonders gegen die, welche einiges Ansehen hatten und deren Schüler.

Bei der Behandlung der wissenschaftlichen Seite der Frage bemerkt Mulder zunächst, dass die Formeln, welche sowohl aus seinen als auch aus den

---

1) De vraag van Liebig, aan de zedeligkheit en de wetenschap getoetst, i Scheikundige Onderzockingen. III, 357. Diese Schrift ist, nicht ganz gut ins Deutsche übersetzt, nachher als eine besondere Broschüre in Frankfurt am Main herausgekommen, unter dem Titel: Liebig's Frage, sittlich und wissenschaftlich geprüft von G. J. Mulder. (Schmerbersche Buchhandlung, 1846.)

Analysen des Proteins von Andern berechnet worden sind, in so fern einen Fehler haben, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs dabei nach der älteren Zahl 76,437 genommen worden ist. Er gibt nun für das Protein folgende richtige Zusammensetzung an:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,15	40	55,084
Wasserstoff	7,05	60	6,863
Stickstoff	15,77	10	16,046
Sauerstoff	22,03	12	22,007.

Atomgewicht = 5455,0.

Mulder stellt darauf ausführlich dar, was stattfindet, wenn einer von diesen mit Schwefel verbundenen, stickstoffhaltigen Stoffen mit Kali behandelt wird. Der Schwefel darin ist in den meisten Fällen in der Form enthalten, dass wenn man den Körper bei + 40° bis + 80° mit einer verdünnten Lauge von Kali behandelt, KS^5 und $\dot{K}\dot{\dot{S}}$ gebildet werden. Setzt man dann z. B. Salzsäure hinzu, so entwickelt sich ein wenig Schwefelwasserstoff, während freier Schwefel niederfällt, und darauf wird die dithionige Säure in schweflige Säure und in niederfallenden Schwefel zersetzt. Die Fällung dieses Schwefels wird nicht bemerkt, indem er gleichzeitig mit dem Protein niederfällt; und prüft man dann dieses nach dem Auswaschen auf einen Schwefelgehalt, so wird er darin gefunden, aber nicht mehr in chemischer Verbindung, sondern als ein gleichzeitiger Niederschlag. Er kann daher durch Behandeln mit Terpenthinöl, Alkohol oder Aether ausgezogen werden.

Um diesen Uebelstand der gleichzeitigen Fällung des Schwefels zu vermeiden, so schreibt Mulder vor, die Kalilösung einige Tage lang bei + 60° bis + 80° in offener Luft stehen zu lassen, um den Schwefel

höher oxydirt und mit dem Kali verbunden zu erhalten, so dass er nicht mehr ausgefällt werden kann.

Laskowsky fand, dass der Schwefelgehalt sehr leicht weggenommen wird, wenn man das Albumin im Sieden mit kaustischer Kalilauge behandelt und die Lösung dann mit, auf nassem Wege aus Chlorsilber abgeschiedenem Silber oder mit Wismuthoxyd schüttelt. Darauf bekam er mit Essigsäure einen schwefelfreien Niederschlag, dessen Beschreibung, wie er sie giebt, ganz mit Mulders Protein übereinstimmt; aber er[1]) fügt ganz naiv hinzu, dass ***es sich hier nur darum handele, zu beweisen, dass*** Mulders ***schwefelfreies Protein*** nicht existire. Ausserdem fand er, dass die mit Essigsäure ausgefällte Flüssigkeit noch einen andern Körper enthält, welcher nach dem Verdunsten und Fällen mit Alkohol dem zuerst gefällten höchst ähnlich war. Hier waren also zwei Körper vorhanden, und dieses wurde für einen ferneren Beweis genommen, dass es nicht Protein war.

Mulder hat zu zeigen gesucht, dass in diesem Falle, welche Vorsicht man auch anwendet in Betreff der hinreichenden Verdünnung des Alkali's, 1 bis 2 Theile Kali auf 100 Theile Wasser, und der mässigen Temperatur von + 60° bis höchstens + 80°, es dennoch schwierig glückt, dass nicht ein Theil des von Schwefel und Phosphor befreiten Proteins eine Verwandlung erleidet, bei der sich Ammoniak entwickelt, so dass es also nicht seiner ganzen Quantität nach als Protein wieder erhalten wird. Aber es giebt noch einen Umstand, welcher hierauf einen Einfluss hat, und auf welchen Mulder, als von ihm erst jetzt

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 163.

bemerkt, in dieser Schrift nur anspielt, dass nämlich sowohl das Protein als auch die proteinhaltigen Körper die Eigenschaft besitzen, mit einer gewissen Quantität von der Säure, durch welche sie aus der Lösung ausgefällt werden, lösliche Verbindungen zu bilden, so dass, wenn die mit einem Ueberschuss von der Säure vermischte Lösung abgegossen und der Niederschlag mit wenig Wasser abgewaschen wird, dieser durch neues Wasser gelatinös wird und sich dann auflöst, sich aber durch von Neuem hinzugesetzte Säure wieder abscheidet. Diesen Umstand habe ich in meiner vorhin erwähnten Analyse des Bluts ausführlich für das Fibrin, den Farbstoff des Bluts (das eigentliche Globulin darin) und Albumin, sowohl in uncoagulirtem als auch in coagulirtem Zustande, abgehandelt. Aber ungeachtet er in allen Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie angeführt worden ist, so hat er doch niemals Aufmerksamkeit erregt, und selbst Leopold Gmelin, welcher selten ein chemisches Factum übersieht, hat ihn nicht in der dritten Auflage seines Handbuchs angeführt. Was Laskowsky's zwei Körper anbetrifft, so scheint es ziemlich wahrscheinlich zu sein, dass der eine, welcher sich niederschlug, neutrales Protein war, und der andere, welcher sich erst durch einen Zusatz von Alkohol abschied und sich nachher wieder in Wasser löste, essigsaures Protein gewesen ist, aufgelöst in einem zugesetzten Ueberschuss von Essigsäure.

Mulder hat ferner gefunden, dass wenn man Albumin bei + 60° bis + 80° mit einer Kalilauge, welche nur $\frac{1}{100}$ Kalihydrat enthält, behandelt und digerirt, bis aller Schwefel oxydirt worden ist, Essigsäure dann einen Körper in weissen Flocken niederschlägt, welcher nach dem Waschen, Trocknen

und Ausziehen mit Aether eine weisse erdige Substanz darstellt, welche noch eine Spur Schwefel, ungefähr $\frac{1}{10}$ Procent, enthält, und welche nach Mulders Analyse aus $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15}$ zusammengesetzt ist. Mulder glaubt, dass sie als das Hydrat von Protein, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12} + \dot{H}$, angesehen werden könne. Natürlicherweise ist es hier nicht leicht zu entscheiden, ob sie ausser dem Protein 1 Atom Wasser, oder 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff als Grundstoffe enthält; das letztere dürfte vielleicht eben so wahrscheinlich sein wie das erstere, besonders da dieser Körper niemals aus Fibrin oder Casein erhalten wird, welche beide nur Protein geben, nach der Formel $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12}$.

Das Protein ist nicht farblos, sondern bernsteingelb und selbst noch dunkler. Es setzt sich bei der Fällung nicht, wie der vorhergehende Körper, in Flocken ab, sondern in Gestalt einer fast klebenden Masse, welche an dem Glase und an dem Rührstabe haftet.

Die Verbindungsarten, nach welchen Protein nach der Abscheidung des Schwefels vorkommt, und welche Mulder hier aufnimmt, sind folgende:

1. Der so eben unter dem Namen Proteinhydrat angeführte Körper $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15}$.

2. *Protoxyprotein*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{13}$.

3. *Hydrat des Protoxyproteins*, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{14}$, welches ein höheres Oxyd von Nr. 2 sein kann, wenn dieses nicht ein Hydrat ist.

4. *Bioxyprotein*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{14}$, wird durch Oxydation von Albumin und von Fibrin gebildet, und wird aus Haaren, Horn und Fischbein erhalten. Es ist in Wasser auflöslich.

5. *Hydrat des vorhergehenden.*

6. ***Trioxyprotein***, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{15}$, wird aus chlorigsaurem Protein durch Ammoniak erhalten.

7. ***Hydrat desselben***, wird aus Horn erhalten.

Die meisten von diesen Körpern sind in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden.

Im Uebrigen führt Mulder Verschiedenes an, was das Casein, Fibrin und Albumin betrifft und eine genauere Untersuchung derselben veranlassen muss, wozu die Arbeiten bereits begonnen sind, und worüber ich hoffe in Zukunft berichten zu können.

Kemp [1]) hat sich ebenfalls über diese Frage geäussert, und er glaubt, dass Mulder dennoch in der Hauptsache Recht haben dürfte, wenn auch ein schwefelfreies Protein nicht existire, und dass letzteres der Fall sein soll, legt er dadurch dar, dass chlorigsaures Protein, welches vorzugsweise frei von Schwefel sein müsse, bei 2 Versuchen, in welchem es mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron verbrannt wurde, einen Gehalt von 1,56 bis 1,57 Procent Schwefel gab, oder doppelt so viel, als Mulders ältere Versuche mit Albumin, wenn dieses mit Königswasser oxydirt wurde.

Ein jeder sieht leicht ein, dass der Schwefel im Eiweiss durch das Chlor in Schwefelsäure verwandelt sein und diese schwefelsaures Protein gebildet haben muss, welches mit dem chlorigsauren Protein gemengt niedergefallen ist.

Bei der Analyse des Fibrins ist der Stickstoffgehalt darin etwas verschieden gefunden worden. Mulder fand ihn = 15,7 Procent. Dumas und Cahours fanden 1 Proc. mehr. Schlossberger [2]) **Fibrin.**

1) Chem. Gaz. Nr. 95, p. 369.
2) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 95.

hat daher das Fibrin analysirt und hat darin 15,51 Procent gefunden, wonach es also scheinen will, als wäre Mulders Zahl die richtigere.

Bestimmung des Schwefelgehalts in proteinartigen Körpern.

Redtenbacher's glückliche Idee, durch Brennen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron den Schwefelgehalt im Taurin zu bestimmen (Jahresb. 1847, S. 847) hat die im Vorhergehenden angeführten strengen Prüfungen des Proteins, so wie auch anderer proteinartiger Körper auf einen Schwefelgehalt veranlasst, welche in dem Laboratorium zu Giessen [1]) ausgeführt worden sind.

Rüling führt die Prüfung auf Schwefel in folgender Art aus: 1 Theil von dem Körper, welcher auf Schwefel geprüft werden soll, wird in einer geräumigen Schale von Silber mit 12 Theilen Kalihydrat geschmolzen, worauf man ungefähr 6 Theile Salpeter hinzusetzt und mit dem Erhitzen fortfährt, bis die Masse farblos geworden ist. Dass das Kali und der Salpeter, welche dazu angewandt werden sollen, vorher auf die Abwesenheit von Schwefel und Schwefelsäure wohl geprüft sein müssen, versteht sich von selbst. Die gebrannte Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbarium ausgefällt.

Der Umstand, dass hier Kali, anstatt Natron gewählt worden ist, ist nicht unwichtig, nachdem Mitscherlich dargelegt hat, dass man aus Flüssigkeiten, welche Salpetersäure und Natron enthalten, schwefelsauren Baryt mit einer Portion salpetersauren Natrons ausfällt, welches sich nur schwierig auswaschen lässt.

Die von ihm gefundenen Schwefelgehalte können auf folgende Weise zusammengestellt werden.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVII, 301. 315. 317.

Fibrin aus Ochsenblut, gemengt aus arteriellem und venösem	1,319
Albumin aus Ochsenblut	1,386
Albumin aus arteriellem Pferdeblut	1,303
Albumin aus venösem Pferdeblut	1,285
Albumin aus Eiern	1,748
Casein aus Kuhmilch	1,016
Casein aus Kuhmilch, aufgelöst in concentrirter Lösung von $\dot{Na}\ddot{C}$	0,850
Globulin aus Lens crystallina eines Ochsens	1,227
Globulin, gemengt aus dem vom Ochsen, Kalb und Schwein	1,103
Lens crystallina eines Ochsen	1,121
Lens crystallina eines Kalbes	1,233
Pflanzenalbumin aus Erbsen	0,790
Pflanzenalbumin aus Kartoffeln	0,969
Pflanzenleim aus Weizen	1,134
Legumin aus Erbsen	0,505
Legumin aus Erbsen, nach dem Ausziehen mit Ammoniak	0,467
Legumin aus Bohnen	0,557
Legumin aus Bohnen nach dem Ausziehen mit Ammoniak	0,445.

Rüling hat auch durch Verbrennungsanalysen der so untersuchten Körper den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt, und hat dabei Zahlen erhalten, welche nicht mit denen von Mulder und Rochleder übereinstimmen, aber wohl mit denen von Dumas und Cahours Analysen.

Betrachtet man inzwischen, ohne jede Art von Parteilichkeit, seine Resultate, so zeigen die Variationen in dem Kohlenstoffgehalt von einerlei Stoff ziemlich klar, dass die von ihm analysirten Körper mit nicht abgeschiedenen fremden Stoffen mehr oder

weniger gemengt gewesen sind, denn sonst würden die Analysen z. B. des Albumins nicht zwischen 50,8 und 53,4 Procent im Kohlenstoffgehalt haben variiren können.

Walter fand in dem Casein aus Kuhmilch 0,857 bis 0,996 Proc. Schwefel.

Verdeil fand auf ähnliche Weise Schwefel im

Fibrin aus Ochsenblut	1,587	1,600
Fibrin, aufgelöst in Salzsäure und gefällt mit $\dot{N}H^4\bar{A}c$	1,441	1,599
Albumin aus Eiern	2,054	2,164
Casein aus Kuhmilch	0,814	0,872
Pflanzenleim aus Roggen	1,263	1,354
Knorpel	0,627	0,676

Der Knorpel wurde in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt, worauf der dadurch gefundene Schwefelgehalt, welcher von einem schwefelsauren Salz herrührt, von dem abgezogen wurde, welcher bei der Verbrennungsprobe erhalten wurde.

Blutkörperchen.

Ueber die Blutkörperchen hat Dumas [1]) einige Versuche mitgetheilt. Er fand, dass wenn man frisches hinreichend gepeitschtes Blut durch Leinwand von dem Fibrin abfiltrirt, mit der 3 bis 4fachen Volummenge von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, dessen Wirkung, die Blutkörperchen auf dem Filterpapier zurückzuhalten, bekannt ist, und dann fortfährt, sie mit einer neuen Lösung von demselben Salze auszuwaschen, das Durchgehende anfängt sich immer mehr zu färben in dem Maasse, wie die Blutkörperchen in den venösen Zustand übergehen. Diess kann jedoch vermieden werden, wenn man während des Waschens einen so starken Luftstrom durch das Gemische auf dem Filtrum treibt, dass

die Blutkörperchen fortwährend arteriell bleiben und sich nicht an dem Filtrum befestigen können. Dann kann alles Serum ausgewaschen werden, ohne dass etwas von dem Farbstoff mitfolgt, und sie lassen sich dann auf einer flachen Schale ausgebreitet austrocknen. Dumas hat gefunden, dass phosphorsaures Natron, weinsaures Natron-Kali, citronensaures Natron, u. s. w. dasselbe Vermögen, wie schwefelsaures Natron, besitzen, und er schliesst daraus, dass auch noch viele andere Salze von organischen und unorganischen Säuren dieselbe Eigenschaft haben. Dagegen fand er, dass Chlornatrium und Chlorammonium, wenn man sie dazu anwendet, nicht dazu beitragen, die Körperchen mit dem Luftstrom im arteriellen Zustande zu erhalten, sondern der Farbstoff wird unaufhörlich beim Waschen mit der Salzlauge ausgezogen, und er stellt die Frage auf, welchen Zusammenhang dieses vielleicht mit der Erfahrung haben kann, dass nach einem zu starken und zu langen Genuss von gesalzenen Speisen Scorbut entsteht.

Dumas analysirte die eingetrockneten Blutkörperchen, nachdem sie vorher mit Alkohol und Aether behandelt worden waren, um sie in Wasser unlöslich zu machen, so dass das schwefelsaure Natron ausgewaschen werden konnte. Er fand dann folgende Zusammensetzung für die Blutkörperchen von

	einer Frau:	einem Hunde:		einem Haasen:
Kohlenstoff	55,1	55,1	55,4	54,1
Wasserstoff	7,1	7,2	7,1	7,1
Stickstoff	17,2	17,3	17,3	17,5
Sauerstoff	20,6	20,4	20,2	21,3

Diese Analysen stimmen unter einander und ausserdem auch mit der Zusammensetzung des Proteins

so überein, dass Dumas glaubt, die Blutkörperchen als zu den proteinartigen Körpern gehörend betrachtet.

Es bleibt dabei immer noch das Problem zu lösen, wie ein Chemiker, der durch vortreffliche Arbeiten unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung des Bluts so sehr bereichert hat, einen Körper analysiren kann, welcher offenbar ein Gemenge ist von Globulin, einem proteinartigen Körper, und von Hämatin, einem nicht proteinartigen Körper, welcher über 65 Procent Kohlenstoff und ausserdem 6,6 Proc. metallischen Eisens enthält, welches fast 1,9 Proc. Sauerstoff vom Gewicht des Hämatins aufnimmt, wenn man dieses in Asche verwandelt, wodurch die Quantität des verbrannten Körpers um eben so viel vermindert wird, und wie er dennoch ein Resultat bekommt, welches so nahe mit der Zusammensetzung des reinen Proteins übereinstimmt.

Bei diesen Versuchen hatte Dumas den Satz aufgestellt, dass die Blutkörperchen mit einem eigenthümlichen Leben begabt seien, dabei ein fortdauerndes Athmen verrichten, und durch den Zutritt des Sauerstoffs am Leben erhalten werden und ihr Athmen vollziehen, weshalb kein Farbstoff von dem Salze aufgelöst werde, dass sie aber, wenn sie von der Luft abgeschlossen werden, ersticken und getödtet werden, worauf sich der Farbstoff in der Salzlösung auflöse. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 827, Versuche von Marchand an, welche zeigen, dass Sauerstoffgas das Blut zwar roth färbt, dass man aber dieses Gas beliebig lange Zeit durchströmen lassen kann, ohne dass sich dabei etwas Kohlensäure bildet. In Bezug auf die so eben angeführte Angabe von Dumas, im Geiste der gewöhnlichen Probabilitäts-Physiologie, müsste Kohlensäuregas entwickelt

werden. Marchand [1]) ist durch diese Angabe veranlasst worden, diesen Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen, wobei er aber seine frühere Erfahrung bestätigt fand, nämlich dass Sauerstoffgas die Blutkörperchen roth färbt, ohne irgend Kohlensäure zu entwickeln, gleichwie Wasserstoffgas und Stickgas, wenn man damit das Sauerstoffgas austreibt, sie dunkel färbt und Kohlensäuregas noch dunkler, dass aber die rothe Farbe wiederkehrt, wenn man diese Gase durch Sauerstoffgas wieder austreibt. Hierin offenbart sich weder Leben, noch Ersticken und Tod. Die Gase scheinen nicht chemisch auf die Blutkörperchen einzuwirken, sondern das Farben-Phänomen nur auf einem mechanischen Einflusse zu beruhen, gleichwie die bekannte Farben-Veränderung durch Salze, welche jedoch nicht denselben Ton von Roth, wie Sauerstoffgas, hervorrufen. Glaubersalz, Kochsalz und Salmiak machen jedes Blut scharlachroth. Aber allmälig fängt der Farbstoff an sich aufzulösen, zuerst in der Kochsalzlösung, darauf in dem Salmiak und zuletzt in dem Glaubersalz. Die Lösung hat dann eine dunklere Farbe, welche noch dunkler wird, wenn man Kohlensäuregas hineinleitet.

Alle diese Versuche scheinen darzulegen, dass wenn auch die Luft zur Veränderung der Farbe des Bluts aus dem dunklen Roth in das Hochrothe einwirkt, diese Veränderung der Farbe doch nicht als die Ursache der Veränderung der Luft in den Lungen betrachtet werden kann.

Athmen der Frösche.

Marchand [2]) hat seine Untersuchungen über das Athmen der Frösche fortgesetzt (Jahresb. 1846, S. 881),

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII. 273.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 1.

und hat dabei, mit einer Veränderung in der Vorrichtung, seine früher erhaltenen Resultate bestätigt.

Der chemische Process beim Athmen.

Unter dem Titel „Chemischer Process des Athmens" hat Liebig [1]) Betrachtungen über einen Theil der organischen Zusammensetzungen mitgetheilt, wobei er zu dem neuen Resultat gelangt: „dass die Wärmeentwickelung bei dem Respirations-Processe nicht auf der Oxydation des Kohlenstoffs in dem organischen Körper beruht, sondern auf der Verwandlung des Wasserstoffs in Wasser, und auf dem Eintritt von einem oder mehreren Aequivalenten Sauerstoff an die Stelle des Wasserstoffs." Dieses Document ist von besonderer Merkwürdigkeit.

Ich will es den Chemikern, welche so viel über die Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Blute der Thiere und die dadurch entstehende Wärme reden, anheimstellen, ob es nicht vielmehr mit unseren gewöhnlichen Erfahrungen übereinstimmend angesehen werden könnte, dass die durch die Nahrung aufgenommenen Stoffe beständige Verwandlungen erleiden, verschieden in jedem Organe, so dass jeder Körper, je nach den in dem Organ vorhandenen Einflüssen, in das verwandelt wird, was für den thierischen Haushalt erforderlich ist, wobei Kohlensäure und Wasser theils direct frei und theils durch den Einfluss des in den Flüssigkeiten vorhandenen Sauerstoffgases gebildet werden, ganz so wie es in tausenden von Fällen ausserhalb des Körpers geschieht? Aber wie geht es dann mit der Theorie von Brennmaterial und Wärme-Entwickelung, als wie wenn freier Kohlenstoff und freier Wasserstoff in Sauerstoffgas verbrannt werden? Wäre es dann für die

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 335.

Wissenschaft ein Nachtheil, wenn diese Theorie einige Jahre früher fiele, als es doch sonst jedenfalls geschehen *muss?*

Ist Milchsäure in lebenden Thieren enthalten?

Liebig[1]) hat in einem Briefe an die Academie der Wissenschaften zu Paris, welcher am 17ten Januar 1847 darin vorgetragen wurde, Folgendes angekündigt:

„Man weiss schon seit längerer Zeit, dass Fleisch von frisch getödteten Thieren eine bemerkbar saure Reaction zeigt. Berzelius hat diese Reaction dem Vorhandensein von Milchsäure zugeschrieben, ohne dass jedoch dieses Factum bis jetzt durch analytische Resultate auf eine untadelhafte Weise bestätigt worden ist. Mehrere Chemiker haben die Milchsäure im Harn, Magensaft und in der Milch angenommen, aber sie stützen diesen Schluss *nur* auf Reactionen, welche keine Sicherheit gewähren. Selbst die Meinung, dass Milchsäure die Fällung von Kupferoxyd durch Kalkmilch verhindere, beruht auf einem Irrthum. Strecker hat kürzlich gezeigt, dass reines milchsaures Kupferoxyd vollkommen durch Kalkmilch zersetzt wird, so dass in der überstehenden Flüssigkeit kein Reagens eine Spur von Milchsäure entdeckt. Es ist wahr, dass reine milchsaure Kalkerde ein wenig Kupferoxyd auflöst, während ein schwacher Ueberschuss von Kalkwasser es abscheidet. Meine Versuche haben zum Zweck gehabt, die Unsicherheit über die organische nicht flüchtige Säure, welche in den thierischen Organen enthalten ist, hinwegzuräumen."

Liebig zeigt in der Fortsetzung, worauf wir wieder zurückkommen werden, an, dass er sie als Milchsäure erkannt habe. Nachdem er nun gesucht hat,

---

1) L'Institut, Nr. 683, p. 38.

säure durch Verbindung mit einem thierischen Körper ihre Flüchtigkeit verloren habe. Dies gewann sogleich Gehör, und in den darauf herauskommenden Arbeiten wurde sie unbedingt als Essigsäure betrachtet.

Dadurch wurde meinerseits eine neue Reihe von Untersuchungen über die Milchsäure veranlasst, welche in meinem Lehrbuche der Chemie, IV, 577—585 (Dresden 1831) bekannt gemacht worden sind, worin ich zeigte, dass die Milchsäure unmöglich für Essigsäure gehalten werden könne, wofern man sie nicht so betrachten wollte, dass sie sich zu der Essigsäure verhalte, wie die Weinschwefelsäure zu der Schwefelsäure, in welchem Falle sie doch als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden müsse. Ich wandte nun Weinsäure zur Ausfällung des Alkali's an, und aus der von anderen Säuren, ausser Milchsäure, durch kohlensaures Bleioxyd befreiten Lösung in Alkohol wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Nach der Abdunstung des Alkohols wurde die Lösung mit reiner Thierkohle behandelt und die Milchsäure darauf durch Digestion mit Zinnoxydulhydrat im Ueberschuss ausgefällt. Aus diesem Niederschlage wurde sie nach dem Auswaschen durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Wasser weit reiner, als vorher, erhalten. Ein Auszug aus dieser neuen Arbeit über die Milchsäure macht in der Reihe die erste Abhandlung im ersten Bande von Liebig's Annalen der Pharmacie für 1832 aus. Hierzu kam 1834 Mitscherlich's Entdeckung, dass milchsaures Zinkoxyd ein in Wasser schwer lösliches, leicht krystallisirendes Salz ist, durch welches die Milchsäure vollkommen rein bereitet werden kann.

Während dieser vieljährigen Verhandlungen über die Milchsäure hatte sich durch viele und schöne

Entdeckungen eine wissenschaftliche Berühmtheit ausgebildet, welche bald zeigte, dass sie im Ansehen hoch hinaus wollte. Es war Liebig. Er erklärte 1842 öffentlich [1], dass er in seiner Person so viele Erfahrungen und so unzählige practische Resultate vereinige, „wie sie sich vielleicht nie in einem Individuum wieder vereinigen dürften," und dass er sich vorgesetzt habe, nach seinen Ansichten die chemischen Phänomene in der lebenden Natur der Welt auszulegen. Dies war jedoch ein zu frühzeitiger Versuch, die Wissenschaft hatte und hat jetzt noch nicht positive Kenntnisse genug, als dass dieses mit einiger Zuverlässigkeit glücken könnte. — Seit 1821 ist es meine Amtspflicht gewesen, über die Fortschritte aller Theile der Chemie alljährlich Bericht zu erstatten, und ich habe es dabei als eine Pflicht betrachtet, dieses nach Kräften mit besonnener Prüfung zu thun. Ich zeigte, dass Liebig bei diesem Versuche Probabilitäten, und häufig genug solche, welche nicht zu diesen gerechnet werden können, als zuverlässige und bewiesene Wahrheit gab. Ich kam also mit der chemischen Autorität in Opposition. Auf dem Punkt, auf welchen diese sich erhoben betrachtete, musste keine Vertheidigung erforderlich sein, wer einen Widerspruch wagte, wurde als strafwürdig angesehen, und die Strafe bestand in einer Durchhechelung seiner Arbeiten in anderen Richtungen, deren Resultate die Giessener Schule zu vernichten suchte, in der Absicht, dadurch das Ansehen des Verfassers herabzusetzen.

Aus diesem Beweggrunde trug Liebig seinen Schülern in dem Laboratorium zu Giessen auf, die Resultate von verschiedenen meiner Arbeiten zu widerlegen.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 373.

Einer dieser Aufträge betraf meine Versuche über die Milchsäure als Bestandtheil der Flüssigkeiten lebender Thiere. Zu diesem Geschäft wurde Enderlin angewandt, welcher ausdrücklich erklärte, dass es auf Liebig's Aufforderung geschähe. Mit folgenden Worten erklärt er, was ihm durch seine Versuche [1] darzulegen aufgetragen sei: „Es ist durchaus unmöglich das Vorhandensein der Milchsäure in dem Körper dieser Thiere (Phytivora) vorauszusetzen, *da sie bis jetzt noch nicht darin gefunden worden ist*, und die Nahrung keine Substanz enthält, woraus sie entstehen könne.“

Dass das Resultat seiner Versuche mit dem Auftrage übereinstimmen werde, war natürlich. Er bewies, dass sie nicht darin enthalten ist. Bis jetzt hätte sich der Meister, wenigstens scheinbar, damit verantworten können, dass die Behauptung, im Fall sie unrichtig befunden würde, ein Irrthum des Schülers sei. Aber er scheint bedacht zu haben, dass Enderlin's Mitwirkung nicht hinreichend entscheidend wäre, und er nahm daher die Sache selbst auf. Liebig [2] erklärte, dass es durch Enderlin's Versuche entschieden wäre, dass Milchsäure in keiner thierischen Flüssigkeit vorkomme, was er noch weiter zu beweisen suchte durch Analysen sowohl von frischem als von gefaultem Harn, worin es ihm nicht glückte, sie zu finden. Er gab sich überall Mühe darzulegen, wie unbefriedigend meine Versuche gewesen wären, und äussert sich darüber so: „Wenn man die von Berzelius angestellten Versuche, aus denen er die Gegenwart der Milchsäure im Harn er-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 166.
2) Das. L, 163.

schlossen hat, näher betrachtet, so ergiebt sich in keinem derselben ein Beweis, dass sie einen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht [1]).

In den beiden jetzt angeführten Arbeiten von Enderlin und Liebig war die Milchsäure nur ein ausgehängtes Schild. Alle Versuche hatten den Endzweck, sie nicht zu finden, und der Hauptzweck war darzulegen, dass ich unrichtige Angaben aufgestellt hätte. Wollte man sich nur an meiner Opposition rächen, oder hoffte man, dass ich durch diese Behandlung einer meiner Arbeiten zum Beifall gebracht werden würde, um so der Durchhechelung noch anderer von Seiten der Giessener Schule zu entgehen? Ich lasse dieses unentschieden.

Liebig erreichte seinen Zweck, für einige Jahre zu überzeugen, dass Milchsäure in dem lebenden

1) Eine Vergleichung dieser Angaben mit den Worten, womit Liebig der Chemical Society in London am 21. Dec. 1846 seine Entdeckung der Milchsäure im Fleisch angezeigt hat, ist nicht ohne Interesse. Die Worte sind:

„After overcoming more difficulties than I have ever experienced in any investigation, I have for the first time indisputably proved that free lactid and phosphoric acid exist in the whole organism, wherever muscle is found. How curious, that in the absence of all proofs on the part of the opponents of lactid acid, I schould now demonstrate to them its existence in the flesh of oxen, fowls etc." (The London, Edinb. and Dublin Phil. Mag. XXX, 412).

Im Deutschen: Nachdem ich die grössten Schwierigkeiten, welche mir je bei einer Untersuchung entgegen traten, überwunden, habe ich *zuerst* unwiderleglich bewiesen, dass Milchsäure in dem ganzen Organismus, wo nur eine Muskel ist, vorkommt. Wie sonderbar, dass, bei Abwesenheit aller Gründe für diejenigen, welche die Milchsäure bestreiten, ich diesen die Gegenwart dieser Säure im Fleisch des Ochsens, des Federviehs u. s. w. beweisen sollte.

Körper nicht enthalten sei, und wer hätte dann wohl glauben sollen, diese wissenschaftliche Farce werde damit endigen, dass Liebig selbst die Milchsäure in den Flüssigkeiten des Fleisches fand, worin ich sie 40 Jahre vor ihm gefunden hatte.

Pelouze hatte eine Reactionsprobe auf Milchsäure mit Kupferoxyd und Kalkhydrat angegeben, und Boussingault hatte diese Probe als Erkennungsmittel angewandt, dass eine von ihm im Harn gefundene Säure Milchsäure war. Aber um auch dieses, vor Liebigs Anerkennung des Vorhandenseins der Milchsäure, angegebene Kennzeichen hinwegzuräumen, liess Liebig einen seiner Schüler in dem Laboratorium zu Giessen, Schlieper, beweisen, dass sich Pelouze geirrt habe, und dass die Angabe unanwendbar sei [1]). Auch ich habe die von Pelouze

---

1) Möge es mir erlaubt sein, hier den Gebrauch in nähere Erwägung zu ziehen, dass ein öffentlicher Lehrer durch seine Schüler die Arbeiten älterer und erfahrener Chemiker widerlegen lässt, deren Ansehen er herabsetzen will oder deren Ansichten er missbilligt. Dies hat zu viele wichtige Seiten, um mit Stillschweigen übergangen zu werden. Wenn ich auch das Verhöhnende bei Seite setze, welches darin liegt, dass ein erfahrener und schon geachteter Chemiker durch einen ganz jungen Anfänger oder unter dem Namen eines solchen widerlegt wird, ein Umstand, welchen der ruhige Wissenschaftsmann recht wohl ertragen kann, weil die Zeit seiner Rechfertigung unbedingt früher oder später kommt, so muss doch die Stellung des Schülers beherzigt werden. Er traut seinem Lehrer Gutes zu, will gern nach seinem Willen verfahren, verfolgt seinen Plan bei der Arbeit, welcher leicht so zu machen ist, dass er niemals das Resultat erhält, von dem das Gegentheil bewiesen werden soll. In gutem Vertrauen widerlegt er triumphirend den Verfasser,

angegebene Reaction auf Milchsäure geprüft und gefunden, dass sie ihre völlige Richtigkeit hat. Aber ich habe auch gefunden, dass wenn man nicht zweckmässig dabei verfährt, das Resultat ganz verfehlt wird.

Nachdem sich Liebig von dem Vorhandensein der Milchsäure in dem lebenden thierischen Körper überzeugt hatte, hat er sich nicht wegen der Irrthümer, welche er und seine Schüler in Betreff des Vorhandenseins dieser Säure begangen hatten, zu entschuldigen versucht. Statt dessen thut er alles, was er kann, um die Arbeiten seiner Vorgänger zu unbedeutenden Reactionsproben und daraus abgeleiteten, unbewiesenen

---

welcher von seinem Lehrer dazu ausersehen worden ist, oder den wissenschaftlichen Satz, welcher nicht in die Theorien des Meisters passte. Wenn sich dann nachher, früher oder später zeigt, dass der Schüler irre geführt worden war, so ist der Meister nicht mehr verantwortlich für die Fehler des ersteren, und dieser allein muss die Folgen der Unbedachtsamkeit und des Irrthums tragen, wozu er von seinen Lehrer verleitet worden ist, und welche er häufig nicht so leicht wieder ausgleichen kann. Aber werfen wir auch einen Blick auf einen Lehrer, welcher auf diese Weise wegen seiner Pläne von Rache oder Ehrsucht Zöglinge aufopfert. Wäre er auch ein mehr als gewöhnlicher glücklicher *Wissenschaftsmann*, kann man ihn wohl als einen achtungswerthen *Menschen* betrachten? Aber noch mehr: Diese Verwendung des Zeugnisses des Schülers gegen Widersacher oder gegen den, dessen Ansehen er herabzusetzen wünscht, ist lockend, verführerisch und den Zeugen irreführend. Die ganze Welt weiss, wie das Gesetz gebietet, dass der betrachtet werden soll, welcher in einem juristischen Streit überführt wird, sich verlockter und verführter Zeugen bedient zu haben. Kann es wohl für weniger entehrend angesehen werden, überführt zu sein, sich eines ähnlichen Hülfsmittels in einer wissenschaftlichen Streitfrage bedient zu haben?

Vermuthungen herabzusetzen und dadurch die Entdeckung sich selbst zuzueignen. So etwas ist in den Annalen der Wissenschaft bis jetzt ohne Beispiel. Liebig hat auch in dieser Beziehung gesucht unübertroffen zu sein.

Ich habe in vorhergehenden Jahresberichten die Versuche von Liebig, welche die Resultate in Betreff der Milchsäure sollten vernichten, die ich durch vieljährige und häufig wiederholte Prüfung gewonnen hatte, angeführt, ohne darüber irgend Verdruss auszudrücken, welchen ich um so weniger kannte, als ich die feste Ueberzeugung habe, dass das, was recht ist, stets recht bleibt, wenn es auch eine Zeitlang glücken kann, ihm das Ansehen zu geben, dass es nicht so sei. Dass ich jetzt die Frage von einer ernsthafteren Seite auffasse, hat seinen Grund theils in den Umständen, welche sich bei ihrer Erörterung aus Liebig's Verfahrungsweise herausstellen, und theils darin, dass es, nachdem Mulder sich veranlasst gesehen hat, mit dem Friedenstöhrer in der Wissenschaft in Kampf zu treten, eine Feigheit verrathen würde, ihn allein diesen edlen Streit bestehen zu lassen, worin seine Waffen ein glühendes Gefühl für Recht und Wahrheit gewesen sind, Waffen, welche ernstlich von jedem Wissenschaftsmann geführt, und nicht eher niedergelegt werden müssen, als bis sie von denen respectirt werden, gegen welche sie geführt werden. Nach meiner Ueberzeugung ist es eine Pflicht auch für alle anderen Freunde der Wissenschaft durch vereinigtes Streben dieses moralische Unkraut mit der Wurzel auszurotten, welches das unverletzliche Bereich der Wissenschaft einzunehmen und zu beherrschen angefangen hat.

Rhodan im Speichel. Bekanntlich hat Treviranus gefunden, dass

wenn man Speichel bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, eine Lösung erhalten wird, welche sich durch ein wenig Eisenchlorid roth färbt, woraus er den Schluss zog, dass der Speichel ein Rhodanür von Kalium oder Natrium enthalten müsse. Leopold Gmelin destillirte eingetrockneten Speichel mit verdünnter Schwefelsäure und vermischte das Destillat mit einem Gemische von Kupfervitriol und Eisenvitriol, wodurch Kupferrhodanür in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen wurde, welches saures Eisenchlorid roth färbte. Inzwischen ist das Vorhandensein des Rhodans im Speichel bald angenommen bald bestritten worden. Pettenkofer[1]) hat daher neue Versuche angestellt, um darzulegen, dass das Röthen des Eisenoxydsalzes durch das aus dem Speichel in Alkohol Lösliche wirklich von Rhodan herrührt.

Die Körper, welche diese rothe Farbe hervorbringen, und welche im Speichel vermuthet werden können, sind, ausser Rhodan, Essigsäure und Ameisensäure. Mekonsäure besitzt dieselbe Eigenschaft, aber sie dürfte hier nicht vermuthet werden können. Pettenkofer fand, dass wenn man eine Eisenoxydlösung, welche durch essigsaures oder ameisensaures Eisenoxyd roth ist, mit Kochsalz versetzt und kocht, sich ein basisches Eisenoxydsalz niederschlägt und die Lösung farblos wird. Dieses findet nicht statt, wenn die Lösung durch Eisenrhodanid eine rothe Farbe hat, so wie auch nicht mit einer, durch mekonsaures Eisenoxyd roth gefärbten Lösung. Aber wird die Rhodanlösung schwach erwärmt, so schlägt Kaliumeisencyanid Berlinerblau daraus nieder, was nicht mit mekonsaurem Eisenoxyd geschieht.

1) Buchn. Repert. Z. R XLI, 289.

Hat man verdunsteten Speichel mit starkem Alkohol ausgezogen, so kann diese Lösung kein schwefelsaures Salz enthalten, sondern der darin vorhandene Schwefel muss dann einem aufgelösten Rhodanür angehören. Wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit ein Paar Tropfen Eisenchlorid vermischt und gekocht, so verändert sie sich nicht; setzt man Kochsalz hinzu und kocht, so erhält man einen geringen Niederschlag, ohne dass die Farbe der Lösung geschwächt wird, wie lange man auch das Kochen fortsetzt. Setzt man Kaliumeisencyanid hinzu, so schlägt sich Berlinerblau nieder. Diese Umstände, zusammengelegt mit dem Gmelin'schen Versuche, zeugen offenbar für das Vorhandensein von einem Rhodanür im Speichel. Pettenkofer giebt ausserdem folgende Methode an, um die Quantität des Rhodans darin zu bestimmen: das Alkoholextract von einem bestimmten Gewicht Speichel wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit chlorsaurem Kali versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Dann wird Salzsäure hinzugesetzt, wodurch sich Chlor entwickelt, das Rhodan zerstört und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, die man durch Chlorbarium ausfällen kann. 2 Atomgewichte schwefelsauren Baryts entsprechen 1 Atomgewicht Rhodan. Man darf die Salzsäure nicht kalt hinzusetzen und dann erhitzen, weil sich sonst leicht ein wenig Rhodanwasserstoffsäure entwickelt, ohne zersetzt zu werden. Pettenkofer hat jedoch seine Methode nicht angewandt, um die Quantität des Rhodans im Speichel zu bestimmen.

Die Galle. Versuche von Mulder.

Unter den Gegenständen, mit welchen Liebig der Welt zeigen wollte, wie er diejenigen zu behandeln weiss, welche seine Phantasiegebilde in der

Probabilitäts-Physiologie nicht mit Händeklatschen aufnehmen, befand sich auch meine Arbeit über die Zusammensetzung der Ochsengalle. Sie hatte mich mehrere Jahre lang beschäftigt und ich hatte sie mehrere Male aufgegeben, weil ich an der Möglichkeit verzweifelte, die Zusammensetzung zu erforschen, und wieder aufgenommen, um sie nach veränderten Gesichtspunkten zu bearbeiten, bis auf einmal ein Licht sich darin zu zeigen begann, was ich getreu verfolgte, und ich glaubte, dass es mir endlich geglückt sei. Liebig war sogleich fertig, in seiner reichen Einbildung eine andere Galle zu schaffen, welche er als höchst einfach zusammengesetzt beschrieb, hauptsächlich bestehend aus einer Lösung von einem Natronsalz mit einer organischen Säure, welche er Gallensäure nannte; dann hatte er Schüler zur Hand, welche bereitwillig durch Versuche in dem Laboratorium zu Giessen darlegten, wie ich mich geirrt habe, und wie richtig die Ansichten ihres Meisters seien, wie aus den Jahresb. 1845 S. 668, und 1846, S. 889, zu ersehen ist.

Die Arbeiten, welche darauf veröffentlicht worden sind, zeigen, dass man sich getreu an Liebig's Idee von der Galle als einem Salz gehalten, und meine Angaben für so unzuverlässig angesehen hat, dass man glaubte, die Namen, welche ich bestimmt charakterisirten Körpern gegeben habe, für ganz andere anwenden zu können, in der Vermuthung, dass was ich beschrieben habe, keinen Grund hätte. Liebig hatte also den Zweck seines Unternehmens erreicht.

In Betracht der grossen Schwierigkeiten, welche eine richtige Analyse von frischer Galle mit sich führt, hatte ich keine Hoffnung mehr, dass noch während meiner Lebzeit die Liebig'schen Bestrebun-

gen zur Herabsetzung meiner Arbeit entschleiert werden würden, und sah es mit Ruhe an als eine dem Urtheil der Zukunft anheimgestellte Sache. Diese Entschleierung hat jedoch gegen meine Vermuthung schon jetzt stattgefunden.

Mulder, welchem die organische und besonders die thierische Chemie eine grössere Anzahl von gründlichen Untersuchungen, als irgend einem anderen Chemiker, zu verdanken hat, unternahm in der Ungewissheit, welche die vielen verschiedenen Angaben über die Natur der Galle veranlassten, eine grössere Arbeit über die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit [1]. Seine Versuche stimmen ganz mit den Resultaten überein, welche ich aus meinen gezogen habe. Aber er ist noch viel weiter gegangen, als ich, indem er auch durch die Analyse die Verschiedenheit der gefundenen Stoffe bestätigte und zeigte, wie sie aus einander entstehen. Ich will hier einen Auszug aus seiner Arbeit mittheilen, welcher etwas ausführlicher werden muss, da sie einen bestrittenen Gegenstand betrifft.

In der Galle können nach ihm einige Körper als accessorische, andere als variirende und ein einziger als der Hauptbestandtheil derselben betrachtet werden.

Die *accessorischen* sind Chlorüre (in der Galle des Kabeljau's u. s. w. auch Jodüre), schwefelsaure, phosphorsaure und kohlensaure Salze von Alkalien, Cholesterin, Fett, theils Lipyloxydverbindungen von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, theils Seifenarten von denselben Säuren mit Alkali, ausserdem

---

1) Scheik. Onderz. IV, 1. Im Auszug übersetzt in Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 321.

zwei Farbstoffe, Biliverdin und Bilifulvin, Fleischextract und mehrere andere Körper in geringer Menge.

Die der *Quantität nach veränderlichen* können sehr verschieden sein. Sie werden ausgemacht von den harzähnlichen Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, verbunden mit Natron und Ammoniak zu löslichen Salzen, und von Taurin.

Der *Hauptbestandtheil* ist ein einziger, extractähnlicher Körper, Bilin, welcher süsslich bitter schmeckt, sich in Wasser und Alkohol löst, in Aether unlöslich ist, und welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht, der aber eine überraschende Neigung hat, Veränderungen zu erleiden, wobei die der Quantität nach veränderlichen Körper entstehen. Die Kenntniss dieses Körpers und seiner Eigenschaften umfasst die Kenntniss der Galle und bringt darin chemische und physiologische Klarheit. Bilin.

Das Bilin ist der Körper, welchen die Leber bildet und absondert, und welcher den grössten Theil von den in der Flüssigkeit der Galle aufgelösten Bestandtheilen ausmacht. Aber seine leichte Verwandlung ist der Grund, dass, wenn die Galle in der Gallenblase längere oder kürzere Zeit zurückgehalten worden ist, die Bildung der der Quantität nach veränderlichen Körper darin schon angefangen hat, so dass die Galle dann nicht mehr bloss Bilin enthält, sondern auch Verbindungen davon mit Fellinsäure und Cholinsäure und die anderen Verwandlungsproducte, welche gleichzeitig dabei entstehen, nämlich Ammoniak und Taurin, aber, so weit unsere Kenntniss bis jetzt reicht, keine andere. Die Verwandlung des Bilins schreitet in der Gallenblase und im Darmkanale eben so gut beständig fort, wie wenn die Galle ausserhalb des thierischen Körpers aufbewahrt

wird, und sie findet statt, ob die Galle mit der Luft in Berührung ist oder nicht, in der Kälte wie in der Wärme, aber innerhalb des Körpers hauptsächlich durch den Verdauungsprocess und ausserhalb des Körpers durch starkes Eintrocknen oder durch den Einfluss von Säuren. Die Zersetzungsproducte sind: Ammoniak, Taurin und entweder die beiden angeführten harzartigen Säuren oder vier andere, welche zu jenen in einem einfachen Zusammensetzungs-Verhältnisse stehen, indem sie daraus durch Aufnahme der Bestandtheile von Wasser entstehen. Diese vier Säuren sind Fellansäure, Cholansäure, Dyslysin und Cholsäure. Auch die Fellinsäure und Cholinsäure unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur durch einen ungleichen Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden.

Das gewöhnlichere Vorkommen der Verbindungen zwischen Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure in frischer Galle war die Veranlassung, dass man sie alle nur für einen einzigen Körper hielt, welcher den Namen Cholinsäure (Gallensäure) bekam. Aber wenn diese so entstandene Verbindung von Fett und anderen fremden Einmengungen befreit worden ist, so kann sie in drei Körper zersetzt werden: Bilin, Fellinsäure und Cholinsäure. Diese sogenannte Gallensäure ist also aus drei verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, welche sich jedoch durch ihre Abscheidung mit Säuren nicht trennen lassen. Diese so zusammengesetzte Säure wird aus dem reinen Bilin gebildet, wenn man dieses in der Wärme mit Salzsäure behandelt, wodurch ihre Natur eines Verwandlungsproducts deutlich in die Augen fällt. Eigentlich besteht sie aus zwei Verbindungen: Bilifellinsäure und

Bilicholinsäure, deren wechselseitiges Verhältniss darin sehr variiren kann.

Die Richtigkeit der angeführten Resultate kann auf folgende Weise dargelegt werden: Man nimmt aus einem frisch geschlachteten Thiere die Gallenblase und leert sie noch warm sogleich in Alkohol aus, worauf man den abgesetzten Schleim abfiltrirt. Die erhaltene klare Lösung der Galle in Alkohol wird mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, wodurch ein Niederschlag gebildet wird, welcher aus schwefelsaurem, phosphorsaurem und kohlensaurem Bleioxyd, Chlorblei, talgsaurem, margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd, und aus Biliverdin-Bleioxyd besteht. Ein Zusatz von Wasser scheidet darauf noch ein wenig mehr von den Bleisalzen der fetten Säuren ab. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig im Ueberschuss und darauf mit vielem Wasser vermischt. Dadurch scheidet sich eine weiche, klebende Bleioxyd-Verbindung ab, welche aus bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd besteht, und welche abfiltrirt wird. Die durchgegangene Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtrirt und verdunstet. Sie enthält Bilin und freie Essigsäure. Hat man sie abgedunstet, so bleibt das Bilin mit seinen Eigenschaften zurück, aber wird es dann wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiessig vermischt, so erhält man von Neuem einen Niederschlag von bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd, worin die Säuren sich während des Verdunstens und Eintrocknens aufs Neue gebildet haben. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und wieder verdunstet, so schreitet die Verwandlung des Bilins fort, und man erhält nach dem Wieder-

Zersetzung der Galle durch Bleisalze.

dazu geeigneten Form zu erhalten, unaufhörlich seine Verwandlung fortsetzt, wobei die Bestandtheile des Wassers zur Bildung der neuen Producte beitragen. Aus demselben Grunde kann man auch nicht mit völliger Sicherheit die Zusammensetzung der Bilifellinsäure und der Bilicholinsäure ausmitteln, weil das Bilin selbst darin nicht gegen die fortschreitende Verwandlung geschützt ist. Aber da diese Säuren mit Bilin eine Verbindung nach zwei verschiedenen Verhältnissen bilden, wovon die mit Bilin in Minimum der Verwandlung besser widersteht, so kann man durch Analyse dieser einen approximativen Begriff von der Zusammensetzung des Bilins erhalten. Wenn dagegen die sogenannte Choleinsäure oder Gallensäure ein Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und denselben Säuren im Maximum mit Bilin verbunden ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass Analysen derselben sehr verschiedene Resultate geben müssen.

In frischer Galle wird, wenn man sie einige Wochen lang sich selbst überlässt, zuerst das Bilin zerstört in Ammoniak, Taurin, Fellinsäure und Cholinsäure, und darauf die beiden letzteren in Fellansäure und Cholansäure.

Lässt man die Galle völlig in Fäulniss übergehen so verschwinden auch diese wieder, und an ihrer Stelle entsteht eine krystallisirte Säure, die Cholsäure, welche dieselbe zu sein scheint, wie die, welche durch Kochen der Galle mit kaustischem Kali erhalten wird.

Nach den analytischen Resultaten zu urtheilen, welche von diesen Körpern erhalten werden, wobei jedoch die Atombestimmung für einige fehlt, kann man sie auf folgende Weise zusammengesetzt betrachten:

Dyslysin **Dyslysin**, das letzte Product von der Zersetzung

der Galle oder des Bilins durch Kochen mit Salzsäure, wobei davon nur Dyslysin, Ammoniak und Taurin übrig bleiben, ist ein in Alkohol unlöslicher, in Aether löslicher, pulverförmiger Körper, welcher mittelst Salzsäure bereitet wird, theils aus Galle, befreit von Farbstoff durch Kohle (1), theils aus Bilin.

	(1)	(2)		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,12	77,14	77,10	100	77,26
Wasserstoff	9,56	9,22	9,22	146	9,37
Sauerstoff	13,32	13,64	13,68	13	13,37

Die Bereitung des Dyslysins erfordert eine längere Behandlung mit Salzsäure, denn zwischen derselben und der Fellinsäure und Cholinsäure liegt ein Zwischenglied, welches in Alkohol löslich ist, sich daraus beim Erkalten niederschlägt, und welches etwas ungleich zusammengesetzt gefunden wurde, je nachdem es aus entfärbter Galle (1) oder aus Fellinsäure durch Kochen mit Salzsäure bereitet worden war (2):

	(1)	(2)	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,68	76,38	100	76,38
Wasserstoff	9,76	9,34	148	9,39
Sauerstoff	13,56	14,28	14	14,23

Das letztere enthält also die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mehr als das erstere.

Es gibt ferner ein Dyslysin, welches nicht einmal von Aether aufgelöst wird, und dessen Zusammensetzung nicht recht sicher bestimmt worden ist, welches aber $C^{50}H^{72}O^{6}$ zu sein scheint. Das in Aether auflösliche entsteht dann aus 2 Atomen von diesem mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser, und das in Alkohol lösliche aus 2 Atomen davon mit den Bestandtheilen von 2 Atomen Wasser.

Das Atomgewicht der ***Cholinsäure*** [1]) war nicht **Cholinsäure.**

1) **Mulder** bezieht sich in seiner Abhandlung, wo seine

möglich mit Zuverlässigkeit zu bestimmen. Ein Barytsalz davon mit Ueberschuss an Säure enthielt nach Abzug der Baryterde eine Säure, welche bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,89	100	73,84
Wasserstoff	9,88	154	9,45
Sauerstoff	16,23	17	16,71

Man kann hiernach die Formel $\dot{B}a\, C^{50}H^{76}O^{8} + \dot{H}\, C^{50}H^{76}O^{8}$ aufstellen, so dass die Formel der wasserfreien Säure $C^{50}H^{76}O^{8}$ sein würde.

Fellinsäure. Die ***Fellinsäure*** kann etwas leichter in Betreff ihrer Zusammensetzung richtig bestimmt werden. Sie unterscheidet sich von der ersteren, welche ihr hartnäckig anhängt, durch ihre Eigenschaft, mit Baryterde und mit Bleioxyd in Alkohol lösliche Salze zu bilden, während die der Cholinsäure sich nicht darin auflösen.

Die Säure im sauren fellinsauren Baryt gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,73	100	70,71
Wasserstoff	9,78	162	9,52
Sauerstoff	19,49	21	19,77

Von einem neutralen Barytsalze gab die Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	71,96	50	71,48
Wasserstoff	9,60	80	9,50
Sauerstoff	18,44	10	18,02

Dies gibt die Formeln $\dot{B}a\, C^{50}H^{80}O^{10} + \dot{H}\, C^{50}H^{80}O^{10}$ und $\dot{B}a\, C^{50}H^{80}O^{10}$, wonach die Formel

---

Beobachtungen nicht von den meinigen abweichen, auf die Beschreibungen, welche ich in der dritten Deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IX, Artikel Galle, gegeben habe.

der wasserfreien Säure = $C^{50}H^{80}O^{10}$ wird. Bei der Analyse der Bleisalze wurden weniger scharfe Resultate erhalten, die aber doch ziemlich nahe mit den oben angeführten Barytsalzen übereinstimmten.

Das *nicht getrennte Gemenge von diesen Säuren* macht Demarçays Choloidinsäure aus. Mulder fand die Zusammensetzung desselben in einen neutralen Choloidinsäure.

	Barytsalze,	Bleisalze.
Kohlenstoff	72,41	72,79
Wasserstoff	10,07	9,97
Sauerstoff	17,52	17,24.

und es wurden davon ausserdem noch mehrere andere Analysen mit so nahe übereinstimmenden Resultaten ausgeführt, dass es sich daraus zeigt, dass das Gemisch ziemlich constant erhalten wird, d. h. dass diese Säuren bei der Verwandlung der Galle in einerlei wechselseitiger Quantität erhalten werden. Demarçay fand bekanntlich darin 73,3 Proc. Kohlenstoff, 9,51 Proc. Wasserstoff und 17,19 Proc. Sauerstoff (berechnet nach C = 76,437) und Theyer und Schlosser (nach demselben Atomgewicht für den Kohlenstoff) 72,23 Kohlenstoff, 10,10 Wasserstoff und 17,67 Sauerstoff.

Die *Fellansäure,* welche ausser in anderen Eigenschaften sich von der Fellinsäure auch dadurch unterscheidet, dass ihr Barytsalz sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich ist, findet sich reichlich in lange aufbewahrter Bilis bubula spissata. In freier wasserhaltiger Form wurde sie zusammengesetzt gefunden aus: Fellansäure.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,74	71,28	50	71,48
Wasserstoff	9,90	9,85	80	9,50
Sauerstoff	19,36	18,87	10	19,02

Nach der Untersuchung eines dreifach-sauren Silbersalzes und zweifach fellansaurer Baryterde, wovon ich die Zahlen anzuführen für überflüssig halte, ist diese Säure = $\dot{H}$ + $C^{50}H^{78}O^{9}$. Das Silbersalz war $\dot{A}g$ $C^{50}H^{78}O^{9}$ + $2\dot{H}$ $C^{50}H^{78}O^{9}$, und das Barytsalz = $\dot{B}a$ $C^{50}H^{78}O^{9}$ + $\dot{H}$ $C^{50}H^{78}O^{9}$.

Cholansäure. Die ***Cholansäure*** ist nicht analysirt worden. Aber Mulder glaubt, dass die Säure, welche erhalten wird, wenn man Fellansäure mit kaustischem Kali kocht, und welche der Cholinsäure auch darin ähnlich ist, dass sie mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz bildet, Cholansäure sein könne. Diese so hervorgebrachte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	72,17	71,92
Wasserstoff	9,86	9,84
Sauerstoff	17,97	18,24.

Cholsäure. Die ***Cholsäure*** (es ist hier die Rede von der Säure, welche ich im Lehrbuche so genannt habe, welche nicht die eigentliche von Gmelin beschriebene Cholsäure ist, vergl. Jahresb. 1847, S. 842) ist krystallisirt und bildet mit mehreren Basen krystallisirende Salze. Mulder hat sie nicht analysirt, sondern sie nach einer Analyse von Gorup-Besanez berechnet zu:

	Gefunden	von G. B.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,34	69,59	50	69,974
Wasserstoff	9,98	10,08	82	9,533
Sauerstoff	20,68	20,33	11	20,493.

wonach sie dann = $\dot{H}$ + $C^{50}H^{80}O^{10}$ wäre.

Zusammensetzungsvergleichungen. Zwischen allen diesen Zusammensetzungen liegt eine gewisse Uebereinstimmung. Nimmt man das Dyslysin, welches so verändert worden ist, dass es sich nicht mehr in Aether auflöst, zum Grundtypus,

so findet man, dass die Zusammensetzung aller dieser Verbindungen dadurch entsteht, dass sich diesem Grundtypus die Bestandtheile einer gewissen Anzahl von Wasseratomen hinzufügt, auf folgende Weise:

Dyslysin,	unlöslich in Aether	$C^{50}H^{72}O^{8}$
—	löslich in Aether	$2(C^{50}H^{72}O^{8}) + (H^{2}O)$
—	löslich in Alkohol	$C^{50}H^{72}O^{8} + (H^{2}O)$
Cholinsäure, ...		$C^{50}H^{72}O^{8} + 2(H^{2}O)$
Fellansäure, ...		$C^{50}H^{72}O^{8} + 3(H^{2}O)$
Fellinsäure, ...		$C^{50}H^{72}O^{8} + 4(H^{2}O)$
Cholsäure		$C^{50}H^{72}O^{8} + 5(H^{2}O)$?

Diese Körper können also durch Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, in einander übergehen. So z. B. bildet Dyslysin, wenn man es in der Wärme mit Kalihydrat in Alkohol behandelt, Fellinsäure und Cholinsäure, die sich durch Kochen mit einer Säure wiederum in Dyslysin verwandeln. Der Grund dieser leichten Verwandlungen fällt also leicht in die Augen.

Man sieht ebenfalls leicht ein, wie alle diese Körper aus Bilin entstehen, indem sich dieses in Ammoniak, Taurin, Fellinsäure und Cholinsäure theilt, woraus nachher die übrigen Körper entstehen. Da man nun durch Redtenbacher's Untersuchungen weiss, dass das Taurin 2 Atome (25,6 Procent) Schwefel enthält, so ist es klar, dass dieser Schwefel auch ein Bestandtheil des Bilins, und dass dieses so zusammengesetzt sein muss, dass daraus nichts Anderes als Ammoniak, Taurin, Dyslysin und eine gewisse Anzahl von Wasseratomen entstehen muss.

Die Bilifellinsäure muss wegen des darin enthaltenen Bilins schwefelhaltig sein. Mulder versuchte ihre Zusammensetzung zu bestimmen, und Bilifellinsäure.

fand durch die Analyse der Salze von Blei und Baryt für die ***Bilifellinsäure im Minimum des Bilingehalts*** folgende Zusammensetzung:

	Barytsalz	Bleisalz	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,83	67,36	102	67,31
Wasserstoff	9,33	9,21	172	9,40
Stickstoff	3,00	2,85	4	3,08
Schwefel	1,59	1,67	1	1,76
Sauerstoff	19,25	18,91	21	18,45.

Das Atomgewicht wird nach der Rechnung = 5681, nach dem Gehalt an Bleioxyd in dem Bleisalze = 5753 und nach dem Gehalt an Baryt in dem Barytsalze = 5761. Die Formel würde demnach = $C^{102}H^{172}N^4SO^{21}$ sein.

Die ***Bilifellinsäure im Maximum*** gibt eine ganz andere Zusammensetzung. Ein Barytsalz, welches analysirt wurde, gab für die mit der Base verbundene Säure folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,72	79	59,36
Wasserstoff	8,76	146	9,11
Stickstoff	4,09	4	3,51
Schwefel	3,73	2	4,00
Sauerstoff	24,70	24	24,00

Die Formel wird also $C^{79}H^{146}N^4S^2O^{24}$. Aber es ist sehr schwierig, diese Verbindungen mit dem Bilingehält im Maximum auf einem constanten Vereinigungspunkt zu erhalten, und man erhält so leicht intermediäre Verbindungen. Aus der doppelten Anzahl von Schwefelatomen in der letzteren Säure sieht es aus, als wäre darin der Gehalt an Bilin doppelt so gross, wie in der von der Fellinsäure und Cholinsäure. Wäre darin die relative Quantität dieser Säure bekannt, so würde die Quantität des Bilins

darin wahrscheinlicherweise berechnet werden können, aber es wird vielleicht noch lange Zeit darauf hingehen, ehe hierüber richtige Kenntniss zu erreichen sein wird.

Die Salze der Bilifellinsäure haben eine starke Vereinigungskraft zu Wasser und sie können bei + 100° nicht davon befreit werden. Erst bei + 130° erhält man sie einigermaassen sicher trocken. Bei den Analysen der bilifellinsauren Salze, welche in dem Laboratorium zu Giessen von Demarçay, Kemp, Theyer und Schlosser, und von Enderlin ausgeführt wurden, waren diese Salze bei + 100° getrocknet; sie enthielten daher alle Wasser und waren ausserdem nicht von Chlorüren, schwefelsauren und phosphorsauren Salzen befreit worden, so dass sie also keine zuverlässige Resultate geben konnten.

Selbst die krystallisirte Galle (Platner im Jahresb. 1847, S. 859) enthält diese Einmengungen und ausserdem Cholinsäure und Fellinsäure. Diese krystallisirte Galle erkannte Mulder als eine Modification von der Bilifellinsäure, aber sie ist ein durch den Aether bestimmtes Verwandlungsproduct. Aus recht frischer Galle erhält man sie nicht, oder wenn etwas daraus erhalten wird, so ist der grösste Theil doch unverändertes Bilin, welches erst mit der Zeit mehr davon gibt. Hat man dagegen eine ältere Galle, welche wenig freies Bilin mehr enthält, in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Aether vermischt, so erhält man die krystallisirte Verbindung in einigen Stunden, und dann bildet sie sich in Menge. Die Lösung der frischen Galle in Alkohol gibt, wenn man sie einige Tage lang aufbewahrt hat, auf Zusatz von Aether die krystallisirte Verbindung. Diese krystal-

lisirte Verbindung enthält als Basen so wohl Ammoniumoxyd als auch Natron.

Physiologische Ansichten. In Folge der grossen Neigung des Bilins zu Verwandlungen hat die Galle ihre eigentliche Wirksamkeit in der Oeconomie des lebenden Thiers. Bei vielen Thieren wird sie in das Duodenum entleert, und von diesem Augenblicke an verändert sie sich ununterbrochen, die Quantität des Bilins nimmt ab, Fellinsäure und Cholinsäure nehmen zu und vereinigen sich mit dem durch die Verwandlung entstandenen Ammoniak und mit dem Natrongehalt der Galle, in so weit dieser nicht von der Säure im Chymus aufgenommen wird. Dieses Natron in der Galle ist aller Wahrscheinlichkeit nach darin als kohlensaures enthalten, wenigstens kommt nach Mulder's Versuchen ein kohlensaures Salz in frischer Galle vor, denn in dem Niederschlage, welcher in Alkohol durch Bleizucker gebildet wird, ist auch kohlensaures Bleioxyd enthalten. An keiner Stelle im Darmkanale findet sich nachher die Galle in einerlei Zustande, je weiter nach unten, desto mehr Fellinsäure und Cholinsäure, Ammoniak und Taurin haben sich gebildet, und zuletzt findet sich keine Spur Bilin mehr. Von der Galle kommt also wahrscheinlich nichts wieder in die Blutmasse zurück, und wird etwas dahin wieder zurückgeführt, so geschieht dies nicht in Gestalt von Bilin. Für jeden Theil des Darmkanals ist der Reiz der Galle ein anderer und der verwandelnde Einfluss eines jeden Theils auf die Galle verschieden, und es ist wunderbar zu bemerken, wie so veränderte Wirkungen entstehen und so viele verschiedene Stoffe aus einem einzigen organischen Körper, dem Bilin, als Hauptbestandtheil der Galle, hervorgebracht werden.

Krystallisirte Galle.

Verdeil [1]) ist auf dieselbe Methode zur Hervorbringung der krystallisirten Galle gefallen, wie Mulder, die nämlich darin besteht, dass man eine Lösung von eingetrockneter Galle in der 20fachen Gewichtsmenge wasserfreien Alkohols, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt worden ist, mit wasserfreien Aether vermischt, bis eine Trübung sich zu zeigen anfängt, das Gefäss verschliesst und sich selbst überlässt. Die Krystallisation fängt nach einiger Zeit an und die Galle setzt sich in feinen Nadeln ab, welche concentrische Gruppen bilden, aber gemengt mit Krystallen von Kochsalz. Diese können jedoch vermieden werden, wenn man die getrocknete Galle oder diese Krystalle in einem mit einem Kältegemisch umgebenen Gefässe in wasserfreiem Alkohol auflöst, wobei dann keine Spur von Kocksalz aufgenommen wird. Die Krystalle werden zwischen Löschpapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Sie sind zerfliesslich und backen in der Luft bald wieder zusammen. Aber nach dem Trocknen bei + 100° lassen sie sich leicht zu Pulver zerreiben.

Verdeil hat sie analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,84	59,77	44	60,35
Wasserstoff	8,73	8,80	80	9,15
Stickstoff	4,11	4,33	2	3,24
Schwefel	3,78	3,89	1	3,66
Sauerstoff	16,45	16,32	9	16,46
Natron	7,09	6,89	1	7,17.

Wir lassen das berechnete Resultat auf sich beruhen, bemerken aber, dass wenn es mit Mulder's Ana-

1) Ann. der Chem. und Pharm. XLIX, 311.

was nicht schon vorher besser ausgemittelt worden wäre, mit Ausnahme des Products einer lange dauernden Zerstörung der Galle und der dabei entstehenden, krystallisirten Säure, welche zwar schon früher beobachtet, aber nicht so genau beschrieben und nicht analysirt worden war, wie er gethan hat.

Er liess Galle in einem Keller mehrere Monate lang faulen, filtrirte sie von Schimmel und organischen Gebilden ab, verdunstete sie bis zur Trockne und zog sie mit starkem Alkohol aus. In dem Ungelösten wurde Taurin gefunden. Die Alkohollösung wurde bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, um ihn von Fett zu befreien, wobei sich aus dem abgegossenen Aether eine Portion von der krystallisirten Säure absetzte.

Das darin Unlösliche wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Essigsäure vermischt, welche einen (vermuthlich durch einen Rückhalt von Alkohol und Aether) ölähnlichen, flüssigen Niederschlag gab, welcher, wenn die Lösung gelinde digerirt wurde, bald erstarrte und grobkörnig wurde. Nach dem Waschen war er schwerlöslich in kaltem Alkohol, aber er löste sich leicht in siedendem und schoss daraus beim Erkalten an, worauf er durch Umkrystallisiren gereinigt wurde, wobei die Mutterlauge bis auf den letzten Tropfen anschoss. Die beim Erkalten gebildeten Krystalle waren seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, und beim langsameren Anschiessen hatten sie ein tetraëdrisches Ansehen.

Nach v. Kobell's Messung gehören sie dem quadratischen System an, Pyramiden bildend, mit quadratischer Basis und Flächen von dem diagonalen Prisma, welche letztere sehr klein sind und Abstumpfungen an

den Randkanten bilden. Der Winkel an der Spitze der Pyramide ist 117° und der der Randkanten 93°30′.

Die Krystalle sind wasserklar und durchsichtig, aber sie werden in der Luft bald trübe und undurchsichtig. Sie lassen sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben, welches stark elektrisch wird, schmelzen erst über + 100°, schmecken bitter, hintennach süsslich, reagiren sauer, lösen sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und sehr wenig in Aether. Mit Alkalien geben sie lösliche Salze und sie treiben Kohlensäure aus. Sie enthalten Krystallwasser, welches in der Luft weggeht, aber nicht so vollständig, dass nicht noch zwischen + 100° und + 130° etwas wegginge. Mit Schwefelsäure und Zucker geben sie, gleichwie die Galle, eine prächtig violettrothe Farbe. Sie enthalten weder Stickstoff noch Schwefel. Das Resultat der Analyse ist schon oben bei Mulder's Angabe der Zusammensetzung der Cholsäure angeführt worden.

Er hat ferner Untersuchungen über die Verwandlung der Menschengalle angestellt, welche zu demselben Resultate führten, wie die der Ochsengalle.

In Betreff der Galle von Schweinen hat er Thenard's Erfahrung bestätigt, nämlich dass sie, so wie sie frisch aus der Blase ausgeleert wird, mit Essigsäure gleich Bilifellinsäure abscheidet, so dass die Galle bei diesem Thier sich schon in der Gallenblase in einer weiter fortgeschrittenen Verwandlung befindet, als bei anderen Thieren gewöhnlich ist. **Schweinegalle.**

v. Gorup-Besanez hat ferner den Schleim aus Menschengalle analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus: **Gallenschleim.**

Kohlenstoff	51,68
Wasserstoff	7,06
Stickstoff	13,22
Sauerstoff	28,04.

Bei dieser Analyse kann die Bemerkung gemacht werden, dass die Asche grösstentheils kohlensaure Kalkerde war, deren Gewicht bei der Berechnung der Analyse abgezogen wurde. Diese Kalkerde war in dem Schleim nicht kohlensauer, der Aschen-Abzug ist also eine unsichere Quantität, welche nicht corrigirt werden kann, weil es nicht wahrscheinlich ist, dass sich der ganze Kohlensäure-Gehalt beim Brennen zu Asche erhalten hat. Ausserdem wurden weder Schwefel noch Phosphor aufgesucht. Im Uebrigen zeigt die Analyse eine gewisse Uebereinstimmung mit Kemp's Analyse (Jahresb. 1844, S. 647), besonders wenn der Kohlenstoffgehalt dieser nach dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet wird. Wir werden weiter unten erfahren, dass der Schleim der Membranae mucosae, welcher durch bestimmt saure Contenta nicht feucht wird, überall im thierischen Körper gleich sein dürfte.

v. Gorup-Besanez[1]) hat ausserdem in den Concretionen der Galle auch Spuren von Kupfer gefunden. Gallensteine von Cholepyrrhin liessen beim Verbrennen eine Asche zurück, welche zu einer bläulichen Schlacke schmolz, woraus nach dem Auflösen in Salzsäure das Kupfer erhalten wurde, sowohl durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, als auch auf metallischem Eisen.

Pettenkofers Gallen-Probe.

Ich führte im Jahresberichte 1846, S. 893, eine von Pettenkofer entdeckte Methode an, um die

1) Buchn. Rep. XLII, 145.

Gegenwart von Galle zu entdecken, und etwas Weiteres darüber im Jahresberichte 1847, S. 844. Bei dieser Probe entsteht eine violettrothe Farbe, wenn man die Galle mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure vermischt. Kemp [1]) hat versucht, diesen färbenden Körper abzuscheiden und zu studiren. Er löste getrocknete Galle in wenig Alkohol auf, filtrirte und destillirte den Alkohol in einer Retorte wieder ab, bis die Galle extractförmig zurückblieb. Dieser Rückstand wurde mit ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Volums Zuckersyrup vermischt, worin sich das Extract beim Erwärmen auflöste. Nach dem Erkalten wurde concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, bis sich das Ganze in ein violett rothes Liquidum verwandelt hatte. Wurde dieses dann mit Wasser vermischt, so schied sich das Färbende in chocoladebraunen Flocken ab, welche abfiltrirt und ausgewaschen wurden. Sollte etwas unveränderte Bilifellinsäure mit gefolgt sein, so bleibt diese unaufgelöst, wenn man den färbenden Körper in Aether auflöst, woraus er dann durch Verdunsten erhalten wird. Der gefärbte Körper ist eine Säure, welche Kemp *sulfocholic acid* nennt, und welche mit Basen Salze bildet. Eine genauere Beschreibung und Analyse sind unverzüglich nachzuliefern versprochen worden. Kemp bemerkt, dass diese Verbindung nicht aus Schweinegalle hervorgebracht wird, was in der That eine weitere Verschiedenheit zwischen dieser und der Galle von anderen Thieren ausweisen würde.

Fettbildung mit Galle und Zucker.

Die im vorigen Jahresberichte, S. 836, nach Meckel angeführte Bildung von Fett, wenn man ein Gemenge von Galle und Zucker in Gährung versetzt,

1) Chem. Gaz. Nr. 91, S. 278.

ist von sehr vielen und auch von Meckel selbst geprüft worden, mit dem übereinstimmenden Resultat, dass die Angabe übereilt und ungegründet war. Die Veranlassung zu dem Irrthume lag darin, dass sich in Aether lösliche Verwandlungsproducte der Galle dem Fett eingemengt hatten, was von Meckel nicht sogleich entdeckt wurde.

Schlangen-Galle.

Schlieper[1]) erhielt die Galle von Boa annaconda von Liebig zur Untersuchung. Diese Galle wurde bis zur Trockne verdunstet und dann mit Aether behandelt, um Fett und Cholesterin auszuziehen. Darauf wurde sie mit Alkohol behandelt, die Lösung filtrirt, durch Digestion mit Thierkohle entfärbt, bis zur Trockne verdunstet, und dann 4 Stunden lang zwischen + 130° und 132° getrocknet. Sie gab dann beim Verbrennen 11,52 Procent farbloser, alkalisch reagirender Asche, welche keine Kohlensäure enthielt und hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron bestand, verunreinigt mit ein wenig Kochsalz und basischem phosphorsauren Natron. Wurde die trockne Galle mit Salpeter und Kalihydrat verbrannt, so wurde auf die gewöhnliche Weise durch Chlorbarium eine Quantität von schwefelsauren Baryt erhalten, welche 6,00,6,31 und 6,38 Procent Schwefel entsprach.

Die Verbrennungs-Analyse gab:

Kohlenstoff	58,17
Wasserstoff	8,46
Stickstoff	3,41
Schwefel	6,31
Sauerstoff	12,13
Asche	11,52.

Hier sind wiederum Kohlenstoff, Wasserstoff und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 109.

Stickstoff ungefähr in demselben Verhältniss, wie in Mulder's Bilifellinsäure im Maximum. Es ist aller Grund zu vermuthen, dass die Analyse mit aller Sorgfalt gemacht und dass die angeführten Resultate so richtig seien, als sie erhalten werden können. Aber die Aufstellung hält keine Prüfung aus. Die Asche, 11,52 Procent, besteht hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron, dessen Säure natürlicherweise aus dem Schwefel des Bilins während der Verbrennung zu Asche gebildet worden ist. War der Gehalt an $\dot{N}a\dddot{S}$ z.B. 10 Procent, so sind hierin $2\frac{1}{8}$ Procent Schwefel enthalten, welche das andere Mal in dem Schwefel einbegriffen sind, den man beim Verbrennen mit Salpeter erhält, und eben soviel fehlt bei der Berechnung des Gewichts von dem was verbrannt worden ist.

Redtenbacher[1]) hat gefunden, dass wenn man Taurin in Kalihydrat auflöst und die Lösung verdunstet, bis sie anfängt dick zu werden, aber nicht weiter, reines Ammoniak sich zu entwickeln beginnt. Unterbricht man dann das Erwärmen, wenn kein Ammoniak mehr weggeht, so erhält man die übrigen Bestandtheile des Taurins in Gestalt von zwei Säuren, die sich mit dem Kali verbunden haben, und welche schweflige Säure und Essigsäure sind. Beim Sättigen des Kali's mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss entwickelt sich schweflige Säure ohne Abscheidung von Schwefel, und wird darauf der Rückstand destillirt, so geht Essigsäure über, verunreinigt durch ein wenig schweflige Säure, welche leicht abgeschieden werden kann. Die Essigsäure ist im Uebrigen ganz rein. Taurin.

1) Privatim mitgetheilt.

Die Zusammensetzung des Taurins, $C^4H^{14}N^2S^2O^6$, kann abgeleitet werden aus:

1 Atom Aldehyd	$= 4C$	$+ 8H$			$+ 2O$
1 Aequivalent Ammoniak $=$		$6H$	$+ 2N$		
2 Atome schwefliger Säure $=$				$2S$	$+ 4O$
	$= 4C$	$+ 14H$	$+ 2N$	$+ 2S$	$+ 6O$

Daraus erklärt sich leicht diese Verwandlung. Der Aldehyd wird auf Kosten der Luft in Essigsäure verwandelt, die schweflige Säure vereinigt sich mit dem Kali und das Ammoniak geht gasförmig weg. Redtenbacher versuchte daher das Verhalten einer Lösung von Aldehydammoniak in Alkohol, wenn man schwefligsaures Gas hineinleitet. In kurzer Zeit fing ein krystallisirter Körper an sich abzuscheiden, welcher sich in so fern dem Taurin ähnlich zeigte, dass er nicht flüchtig war, dass er Ammoniak, schweflige Säure und die Bestandtheile des Aldehyds enthielt, und beim Glühen mit ähnlichen Phänomenen zerstört wurde, wie Taurin. Aber seine übrigen Eigenschaften waren denen des Taurins nicht ähnlich und er war nicht Taurin, aber seine Natur hat noch nicht weiter untersucht werden können.

Cholesterinsäure. Schlieper[1]) hat die Cholsäure, welche nach Demarçay's Methode durch Kochen der von Fett und Farbstoff befreiten Galle mit Kalihydrat bereitet wird, der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen und hat gefunden, dass sie schwierig, aber durch lange fortgesetzte Einwirkung von siedender Salpetersäure doch vollständig in Cholesterinsäure verwandelt wird (Jahresb. 1877, S. 855). Die Säure wurde der Sicherheit wegen in Verbindung mit Silberoxyd analysirt, wobei sie vollkommen die Zusammensetzung der

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 375.

Cholesterinsäure zeigte. Dagegen fand Schlieper nicht, dass sich die übrigen Körper aus der Cholsäure bilden, welche ausser der Cholesterinsäure aus Fellinsäure und Cholinsäure gebildet werden.

Schwendler und Meissner [1]) haben unter Wöhler's Leitung das Cholesterin einer Untersuchung unterworfen. Wird es in Aether aufgelöst und die Lösung mit ihrer halben Volummenge Alkohols vermischt der freiwilligen Verdunstung überlassen, so *schiesst* es daraus wasserhaltig an in grossen, wohl *ausgebildeten*, rhomboedrisch tafelförmigen Krystallen, welche dem klinorhombischen System angehören, und welche den Glanz und den Bruch von krystallisirtem Gyps haben. Es ist luftbeständig, verliert aber Wasser beim Erwärmen, wird undurchsichtig und bei + 100° wasserfrei. Es enthält 2,90 Procent Wasser. Cholesterin.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,2	84	84,034
Wasserstoff	12,0	144	11,967
Sauerstoff	3,8	3	3,996.

Das wasserhaltige Cholesterin ist $C^{84}H^{144}O^{3} + 2\dot{H}$. Will man es einfacher nehmen, so fällt es zu $3C^{28}H^{48}O + 2\dot{H}$ aus. Ein anderer Maassstab für das Atomgewicht, als die Verbindung mit Wasser, war nicht aufzufinden.

Chlor und Brom wechseln mit Heftigkeit Wasserstoff darin aus, wodurch sich die Masse leicht so erhitzt, dass sie durch die Wärme anfängt zersetzt zu werden. Setzt man dagegen feines Pulver von geschmolzenem Cholesterin in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung eines Gemenges von Luft

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 107.

und Chlorgas oder Bromgas aus, wobei diese Salzbilder, wenn sie gegen Wasserstoffsäuren vertauscht worden sind, durch ein neues ähnliches Gemenge erneuert werden, und zwar so oft wiederholt, bis das letzte Mal das Gas des Salzbilders unverändert bleibt, so erhält man ein Chlor- oder Brom-Cholesterin, welches ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver bildet, das zwischen den Fingern erweicht und anklebt, bei + 60° zu einem öligen Liquidum schmilzt und amorph erstarrt. Wenige Grade über + 60° fängt es an zersetzt zu werden, wobei es sich unter Entwickelung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in eine braune, poröse harzähnliche Masse verwandelt. Es stösst Wasser von sich ab und löst sich nicht darin auf. Kalter Alkohol von 78 Procent löst es ebenfalls nicht auf. Erhitzt man es damit, so schmilzt es, ehe der Alkohol ins Sieden gekommen ist, und bekommt die Consistenz und das Ansehen von Eigelb. Die Farbe wird beim Kochen dunkler. Von kaltem wasserfreiem Alkohol wird es etwas aufgelöst; Aether löst es leicht auf, und ein Gemenge von Alkohol und Aether mehr als Alkohol. Aus diesen Lösungen wird es beim freiwilligen Verdunsten als Pulver oder in amorphen Körnern wieder erhalten. Kali in Alkohol wirkt kalt nicht darauf, in der Wärme wird es dadurch braun und harzähnlich. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung in einer verschlossenen Flasche findet man in dieser entwickelte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Der Salzbilder darin ist gegen 12 Aequival. Wasserstoff ausgewechselt, welche durch jenen ersetzt werden. Die Formel dafür nach der Analyse ist $C^{84}H^{120}Cl^{24}O^{3}$; aber sie halten es für wahrscheinlich, dass Zwischenglieder existiren, worin nur 3 und 6 Aequivalente Wasserstoff ausge-

wechselt worden sind, wiewohl diese nicht ungemengt erhalten werden konnten.

Das Cholesterin gibt bei der trocknen Destillation ein dickflüssiges, ölähnliches Product und lässt Kohle zurück. Das Destillat ist neutral und löst sich nicht in Kalihydrat. Bei der Rectification mit Wasser gibt es ein angenehm nach Geranium riechendes flüchtiges Oel.

J. Scherer [1]) hat eine neue Methode angewandt den Harn zu analysiren. Er versuchte zuerst, ihn nach der von mir angewandten Methode zu analysiren, aber er kam dabei zu dem Resultat, dass sich schon durch blosse Verdunstung die Bestandtheile des Harns so verändern, dass sie sich nicht der Mühe lohnte. Von Lehmann's meisterhafter Untersuchungsmethode (Jahresb. 1844, S. 629) scheint hier nicht die Frage gewesen zu sein. Harn und Bestandtheile desselben.

Scherer begann seine Analyse auf eine Weise, welche für den Leser äusserst versprechend aussieht, aber in der er sich nachher leider betrogen sieht. Er vermischt den Harn mit salpetersaurem Baryt, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Harnsäure und Blasenschleim niedergeschlagen werden, und wobei es häufig stattfand, dass der Niederschlag in dem Harn gesunder Menschen blaugrün oder grün wurde, von Biliverdin, welches der Harn enthielt, und welches von Alkohol und Salzsäure mit grüner Farbe aufgelöst wurde, worauf es beim Verdunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser zurückblieb, so dass es an seinen bekannten Reactionen erkannt werden konnte. Ich führe dies als eine interessante Methode an, um diesen Körper aus dem

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 280.

Harn, worin man ihn vermuthet, abzuscheiden. Aber gewiss muss nicht salpetersaurer, sondern essigsaurer Baryt als Fällungsmittel angewandt werden.

Darauf wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, und die abgelaufene Flüssigkeit mit Bleiessig niedergeschlagen und auch dieser Niederschlag abfiltrirt. In der Lösung, welche nun farblos war, fand sich, ausser Salzen von Salpetersäure und Essigsäure, Harnstoff, aber natürlicherweise nach der Behandlung mit Bleiessig keine Milchsäure, welche er nicht in dem Harn fand, und welche auch kein Schüler aus dem Laboratorium zu Giessen darin zu finden gewagt haben würde.

Nun entstand die grosse Schwierigkeit, den organischen Körper aus den Niederschlägen mit Bleizucker und mit Bleiessig abzuscheiden, und diese zu lösen glückte ihm nicht. Er fand sogleich, dass mit dem Niederschlage von Bleizucker durchaus kein Resultat erhalten werden konnte, weder durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, noch durch kohlensaures Alkali. In dem ersteren Falle bekam er freie Salzsäure in der Flüssigkeit, welche den organischen Körper veränderte, und in dem letzteren Falle setzte er mehr, als erforderlich war, hinzu, und der Ueberschuss disponirte das Aufgelöste sich auf Kosten der Luft zu oxydiren.

Der Niederschlag durch Bleiessig wurde warm durch Salzsäure in Alkohol zersetzt, wobei Chlorblei unaufgelöst blieb und eine gefärbte Lösung in dem Alkohol erhalten wurde, woraus er nicht den Ueberschuss an Salzsäure durch kohlensaures Bleioxyd wegnahm, sondern welche er verdunstete, bis er einen schwarzen schmierigen Rückstand erhalten hatte, wel-

cher pulverförmig wurde, als er mit Wasser die Salzsäure auswusch, und an dem er dann eine überraschende Aehnlichkeit mit Humin erkannte. Was er erhielt, wurde durch Verbrennung analysirt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Analysen gut gemacht sind, indem Scherer's Geschicklichkeit in dieser Beziehung unbestritten ist. Aber man muss wissen, was man analysirt, wenn die Analyse einigen Werth haben soll, und es ist mir unbegreiflich, wie man so zwecklos Zeit und Mühe verthun kann. Er hielt die Bestandtheile des Harns für so leicht zerstörbar, dass sie keine Verdunstung aus Wasser vertrügen, aber er verdunstete sie doch mit freier Salzsäure und hielt das, was er bekam, für werth analysirt zu werden.

Er glaubte, dass die Bleiniederschläge einerlei Körper enthielten und er nennt diesen den *Farbstoff des Harns*. Er scheint nicht im Geringsten daran gedacht zu haben, dass der Harn schon früher analysirt worden ist, und dass darin verschiedene Stoffe gefunden wurden, welche ausgezogen werden: 1) durch Aether, 2) durch wasserfreien Alkohol, 3) durch Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, und 4) nach diesem durch Wasser, und dass ein jedes dieser Lösungsmittel nicht einen, sondern mehrere Körper auszieht, und dass man a priori voraussagen kann, wie es sich so verhalten muss, da der Harn von dem Körper alle während der Lebensprocesse gebildeten Verwandlungsproducte wegführt, welche für den thierischen Körper nicht mehr anwendbar sind.

Wer die Körper ausmitteln will, welche im Harn enthalten sind, und welche die Gemenge bilden, welche wir Aetherextract, Alkoholextract und Wasserextract nennen, muss dabei auf ganz andere Weise zu Werke gehen.

Bestimmung des Ammoniaks im Harn.

De Vry [1]) hat folgende Methode angegeben, um die Quantität von Ammoniak im Harn zu bestimmen. Man vermischt den frisch gelassenen Harn mit zweifach-kohlensaurem Natron im Ueberschuss, wodurch Erdsalze niederfallen, filtrirt und setzt schwefelsaure Talkerde hinzu, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergeschlagen wird, aus welcher der Gehalt an Ammoniak berechnet werden kann. Die Methode ist sinnreich, aber sie hat zwei Unvollkommenheiten. Die erste besteht darin, dass der Harn eine nicht so unbedeutende Quantität Talkerde enthält, welche sich schon bei der ersten Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlägt. Diesem Uebelstande kann jedoch dadurch abgeholfen werden, dass man diesen Niederschlag sammelt und daraus das Ammoniak durch trockne Destillation austreibt und in Salzsäure auffängt. Die zweite besteht darin, dass es nicht entschieden ist, dass die phosphorsauren Salze im Harn hinreichen, um mit dem Ammoniak darin die Talkerde-Verbindung zu bilden. Diesem kann dadurch abgeholfen werden, dass man nachher prüft, ob phosphorsaures Natron noch einen Niederschlag hervorbringt.

Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 858, der Methode von Ragsky und Heintz, um die Quantität von Harnstoff im Harn zu bestimmen, welche sich auf die Verwandlung des Harnstoffs in Ammoniak beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und die Bestimmung des Ammoniaks gründet.

Scherer suchte in der vorhin angeführten Abhandlung die Unzuverlässigkeit dieser Methode zu zeigen, weil der organische Körper, welchen Bleies-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 383.

sig aus Harn niederschlägt, mit Schwefelsäure Ammoniak hervorbringt. Heintz [1]) hat diese Angabe geprüft und sie richtig gefunden, aber der Belang dieses Fehlers, welcher dadurch bewirkt wird, ist so gering, dass er in die Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, wenn man die Sicherheit dieser Methode mit der vergleicht, welche auf anderen Wegen erreicht werden kann. Dagegen fand er, dass wenn der Harn Albumin, Blut oder Casein enthält, diese einen bemerkenswerthen Fehler in der Bestimmung veranlassen, aber diese Körper können in der Wärme mit Quecksilberchlorid ausgefällt und abfiltrirt werden, worauf man den Ueberschuss an Quecksilberchlorid ausfällt und dann die Bestimmung macht.

Farbstoff im Harn.

Heller [2]) hat mehrere Farbstoffe im Harn beschrieben, welche er ***Uroxanthin***, ***Uroglaucin***, ***Urorhodin*** und ***Uroerythrin*** nennt. Die Angaben darüber sind noch so unbestimmt und so wenig befriedigend, dass ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Kreatin im Harn.

Heintz [3]) hat seine Untersuchungen über den eigenthümlichen Körper fortgesetzt, welchen sowohl er als auch Pettenkofer im Harn gefunden haben (Jahresb. 1846, S. 898). Er fand, dass er keine Säure ist, sondern ein völlig neutraler krystallisirender Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Chlorzink eine krystallisirende Verbindung zu bilden, und dass er derselbe Körper ist, welchen Chevreul im Ochsenfleisch entdeckt und Kreatin genannt hat (Jahresb. 1834, S. 382, und 1837, S. 384). Er hat darüber eine ausführliche Arbeit ausgeführt, deren Einzelhei-

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 293.
2) Pharm. Centralb. 1846. S. 597.
3) Privatim mitgetheilt.

ten ich in Zukunft mittheilen zu können hoffe. Heintz betrachtet das Kreatin als ein Product des Verbrauchs der Muskeln im thierischen Körper, selbst in dem des Menschen, welches, als für denselben nicht mehr anwendbar, mit dem Harn ausgeleert wird.

Xanthic Oxide. Einbrodt [1]) bemerkt, dass in Wöhler's und Liebigs Analyse des Xanthic Oxide ein wesentlicher Fehler in den Zahlen vorkomme, und dass wenn man nach den darin angegebenen Zahlen [2]) die procentische Zusammensetzung berechnete, das Xanthin doppelt so viel Kohlenstoff enthalten müsste, als sie angegeben haben, wofern sie nicht für die Verbrennungs-Analyse doppelt so viel Xanthic Oxide angewandt hätten, als angegeben worden ist, und dass sich ausserdem ein geringer Unterschied zwischen dem Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stichstoff in dem gefundenen und berechneten Resultate zeige. Unger [3]), welcher selbst den von ihm aus dem Guano ausgezogenen basischen Körper mit dem Xanthic Oxide für identisch hielt, hat jene Bemerkung beantwortet, dadurch, dass er zeigt, dass die zur Verbrennung angegebene Quantität 0,2215 Gr. ein Schreib- oder Druckfehler ist, denn wenn man die gefundene Gewichtsquantitäten zusammenlegt, so zeigt es sich, dass für die Verbrennung 0,415 Gr. angewandt worden sind, was vollkommen mit der Berechnung übereinstimmt. Ausserdem hatte Unger von Wöhler eine geringe Quantität Xanthic Oxide erhalten, womit er eine Bestimmung der relativen Quantität des Kohlensäuregases und Stickgases nach Bunsens Methode

---

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LVIII, 15.
2) Das. XXVI, 343.
3) Das. LVIII, 18.

machte, und er hat sie vollkommen mit Wöhler's und Liebig's Berechnung übereinstimmend gefunden, wodurch er dann einsah, dass was er Xanthin genannt hat, nicht mit Xanthic Oxide identisch ist. Ausserdem fand er, dass das Xanthin eine organische Basis ist, worauf wir beim Artikel Guano unter dem Namen Guanin wieder zurückkommen.

Cystin ist eine organische Basis.

Der in Harnsteinen so selten vorkommende Körper, das Cystin, welches von Wollaston entdeckt und Cystic Oxide genannt wurde, ist nach der von ihm darüber gegebenen Beschreibung eine organische Base, welche mit Säuren neutrale Salze bildet. Wollaston's Beschreibung ist völlig hinreichend zu entscheiden. Aber diese Basen waren noch nicht bekannt, als er diesen Körper entdeckte, sonst würde er ihn sicher sogleich zu diesen gezählt haben. Der Name *Oxide* zeigt an, dass er ihn mit basischen Eigenschaften versehen ansah. Er muss als aus $NH^3 + C^6H^5S^2O^4$ zusammengesetzt angesehen werden. Um diese Ansicht noch weiter zu bestätigen, löste ich regelmässige Krystalle von Cystinchlorammonium in Wasser auf, vermischte die Lösung mit einer getroffenen Menge von neutralem Platinchlorid und überliess sie dann der freiwilligen Verdunstung. Das Salz war äusserst leicht löslich und trocknete zu einer schön orangegelben amorphen Masse ein, welche nicht die geringsten Merkmahle von Krystallisation zeigte, und sich in Wasser und wasserfreiem Alkohol auflöste. Sie war in Aether unauflöslich, liess sich aber dadurch nicht völlig aus der Lösung in Alkohol niederschlagen.

Verwandlung der Lithensäure in Alloxan.

Ich erwähnte im Jahresb. 1846, S. 571, der Methode von Gregory, um Lithensäure (Harnsäure) in Alloxan zu verwandeln, und im Jahresb. 1847, S.

874, der Verbesserung, welche Schlieper dabei gemacht hatte, welcher besonders bemerkte, dass Gregory die Säure für diesen Process zu schwach vorschreibe (1,3 bis 1,35 specif. Gewicht), indem diese, wenn die Operation glücken solle, ein specif. Gewicht von 1,4 bis 1,42 haben müsse. Gregory[1]) hat nun die völlige Richtigkeit dieser Bemerkung von Schlieper anerkannt und betrachtet in seiner Angabe das bezeichnete specif. Gewicht als einen Redactionsfehler, weil sein Process viel mehr Alloxan giebt, als Schlieper erhalten hat. Gregory hatte 90 Procent vom Gewicht der Lithensäure erhalten, aber Schlieper nur 75 Proc. wasserhaltigen Alloxans.

Gregory gibt nun folgende Bereitungs-Vorschrift, nach welcher er aus 100 Theilen Lithensäure bis zu 106 und 107 Th. Alloxan erhalten hat: Man giesst zwei bis 2½ Unze (gemessen) Salpetersäure von 1,412 specif. Gewicht in eine flache Porzellanschale, setzt ungefähr eine Messerspitze voll Lithensäure hinzu und rührt sie damit gut durcheinander. Sobald dann eine Gasentwickelung beginnt, erwärmt sich das Liquidum, während die Säure aufgelöst wird. Darauf setzt man wieder eben so viel Lithensäure hinzu, und fährt damit in derselben Art fort, aber nicht rascher nach einander, als dass sich das Gefäss gelinde warm erhält, was man leicht dadurch erkennt, dass man es auf die Hand stellt. Wird sie zu warm, dadurch, dass man in einer bestimmten Zeit zu viele Lithensäure hinzufügt, so erfolgt die Zersetzung zu stürmisch und dann wird kein Alloxan erhalten. Es ist daher gut, kaltes Wasser bei der Hand zu haben, um de

1) Phil. Mag. XVIII, 550.

Schale zur Abkühlung hineinzuhalten, wenn man sie als zu warm geworden erkennt. (Es wäre gut gewesen, wenn er die Temperatur, welche nicht überschritten werden darf, mit einem Thermometer bestimmt hätte, was ja leicht war und grosse Sicherheit dem Arbeiter gewährt). Nachdem eine gewisse Quantität Lithensäure hinzugekommen ist, fängt das Alloxan an in der warmen Flüssigkeit anzuschiessen. Dessen ungeachtet wird mit dem Zusetzen der Lithensäure fortgefahren, aber mit derselben Vorsicht, bis sich so viel Alloxan gebildet hat, dass das Ganze beim Erkalten erstarrt. Die Flüssigkeit ist dann, so lange sie noch warm ist, etwas zähe, und dieser Umstand gibt der Gasentwickelung am Ende der Operation ein eigenthümliches Ansehen. Dieser Punkt tritt ein, nachdem $2\frac{1}{2}$ bis höchstens 3 Unzen von der Säure mit 1200 Gran Lithensäure vermischt worden sind, so dass man 500 Gran Lithensäure auf jedes Unzenmaass Salpetersäure rechnen kann.

Man lässt dann die Schale 12 Stunden lang an einem kalten Orte stehen, bringt nun die Masse in einen Trichter, dessen Röhre mit Asbest verstopft worden ist, lässt die Mutterlauge abtropfen und verdrängt den Rest derselben durch ein wenig eiskaltes Wasser, bis dieses beim Durchgehen nur noch einen mässig sauren Geschmack besitzt. Was in dem Trichter zurück bleibt, wird in einer $+ 60^{0}$ nicht übersteigenden Temperatur genau in der Quantität Wasser aufgelöst, welche gerade zur Auflösung erforderlich ist, worauf die Lösung beim Erkalten reichlich Krystalle von wasserhaltigem Alloxan absetzt. Die Mutterlauge davon wird mit der von den Krystallen Krystallen abgetropften Säure und dem Waschwasser vermischt und verdunstet, aber in einer Temperatur von

+ 50° bis + 60°, bis man daraus beim Erkalten neue Krystalle erhält. Dann wird die letzte Mutterlauge mit dem eiskalten Waschwasser und mit noch mehr Wasser vermischt, so dass sie ihr 3 bis 4 faches Volum beträgt, und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, welcher das aufgelöste Alloxan in Alloxantin verwandelt, und, da sich dann zugleich auch Dialursäure darin befindet, so lässt man die Flüssigkeit nun mit weiter Oberfläche ein Paar Tage lang in Berührung mit der Luft stehen, wodurch die Dialursäure wieder zu Alloxantin zurückgeführt wird, welches sich absetzt. Die Abscheidung und Reinigung des Alloxantins ist schon früher genügend beschrieben worden, als dass sie hier wiederholt zu werden brauchte. 3 Theile Alloxantin entsprechen 4 Th. wasserhaltigem Alloxan, und jenes lässt sich in dieses, wenn man will, verwandeln. Ein wenig Parabansäure wird immer gebildet, aber in zu geringer Menge, wenn der Process richtig stattgefunden hatte, um in die Berechnung aufgenommen werden zu müssen. Gregory hält diese Methode für einfacher und als eine reichere Ausbeute gebend, wie die von Schlieper empfohlene mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Gregory bekam nach seiner Methode von 2600 Gran bei + 100° getrockneter Lithensäure bei der ersten Krystallisation 1950 Gran und bei der zweiten 550 Gran Alloxan, und ausserdem 200 Gran Alloxantin, welche 290 Gran wasserhaltigen Alloxans entsprechen, oder zusammen ungefähr 107 Procent.

Hippursäure, Reinigung derselben. Im Allgemeinen ist es eine schwierige Sache, die Hippursäure farblos zu erhalten. Bensch [1]) hat eine sehr leichte und rasch auszuführende Methode dazu

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 267.

angegeben. Man verdunstet Pferdeharn im Wasserbade bis auf ⅛ Rückstand, fällt diesen nach dem Erkalten mit Salzsäure, filtrirt durch Leinwand und presst den Niederschlag stark aus. Darauf wird dieser in seiner 10fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst, die Lösung mit Kalkmilch im Ueschuss vermischt und wohl durchgerührt. Die Flüssigkeit wird noch warm durch Leinwand abfiltrirt und der Kalk ausgepresst. Darauf wird die Flüssigkeit sogleich mit einer Lösung von Alaun vermischt, bis alle alkalische Reaction derselben aufgehoben worden ist, und wenn sie dann bis zu + 40° erkaltet ist, so wird zweifach-kohlensaures Natron hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr dadurch entsteht, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst, und die Lösung nach dem Erkalten ausgefällt. Die ausgefällte Säure wird ausgewaschen, in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle (2 Loth auf 1 Pfund Säure) vermischt, gekocht und siedend durch Papier filtrirt, worauf die Säure beim Erkalten farblos anschiesst. In Folge des leichten Filtrirens und Auspressens in dem leinenen Seihetuche nimmt die ganze Operation nicht mehr als ein Paar Stunden Zeit in Anspruch.

Milch und ihre Bestandtheile.

Folgendes ist eine kleine Probe von der Zuverlässigkeit der Probabilitäts-Physiologie. Liebig erklärt das Gerinnen der Milch durch Laab in der dazu erforderlichen Temperatur so: Der Laab bewirkt als Gährungsstoff die Bildung von Milchsäure und der Käsestoff wird in Verbindung mit Milchsäure niedergeschlagen. Selmi [1]) hat diese Angabe prüfenden Versuchen unterworfen. Er nahm frische Milch, welche alkalisch reagirte (bekanntlich ist die Milch alka-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 265.

lisch, wenn das Rindvieh mit frischem Gras gefüttert oder auf die Sommerweide getrieben wird, wogegen sie während der Winter-Fütterung sauer reagirt), erhitzte sie im Wasserbade bis zu + 50° bis + 56°, und vermischte sie dann mit einer geringen Quantität einer Infusion von Laab. Nach 10 Minuten war die Milch geronnen und die Molke, welche sich leicht abfiltriren liess, klar und noch alkalisch. Der Käse selbst hatte eine alkalische Reaction und gab eine Asche, welche Spuren von Alkali enthielt. Nun wurde ein wenig kaustisches Natron der Milch zugesetzt und der Versuch wiederholt. Nach etwas mehr als einer halben Stunde war auch jetzt die Milch geronnen.

Darauf coagulirte er Milch theils mit Essigsäure und theils mit Oxalsäure und löste den abgeschiedenen Käse in denselben Säuren auf. Jede dieser beiden Lösungen wurde in 4 Theile getheilt. Ein Theil davon blieb unvermischt, der zweite wurde mit Milchsäure versetzt, der dritte mit Salzsäure und der vierte mit einer Infusion von Laab. Alle Flüssigkeiten wurden in einer Temperatur von + 50° bis + 56° erhalten. Die, welche mit einer Infusion von Laab vermischt worden waren, coagulirten mit Zurücklassung von klarer Molke, aber die übrigen blieben unverändert. Der Laab coagulirte also auch eine Lösung von essigsaurem und oxalsaurem Casein.

Casein. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 910, einige Versuche an, welche ausweisen sollten, dass der Käse aus mehr als aus einem proteinartigen Körper bestehe. Ueber den Verlauf dieser Versuche hat Schlossberger[1]) einen Bericht mitgetheilt.

Die Milch wurde in der Wärme mit Salzsäure

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 92.

coagulirt, das Coagulum auf Leinwand gebracht, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, ausgepresst, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und darauf in reinem Wasser aufgelöst, worin es gelatinös wurde und sich nach ein Paar Tage lang fortgesetzter gelinder Digestion ganz auflöste, indem die Butter oben auf schwamm und theils abgeschäumt theils abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak (wovon nur sehr wenig erforderlich war, und wovon ein Ueberschuss den Niederschlag wieder auflöste, von Neuem fällbar durch Essigsäure) gefällt. Der Niederschlag war weiss, schwierig abzufiltriren und auszuwaschen. Nach dem Ausziehen des Fetts und Trocknen war er weiss, halb durchscheinend, hart, und bei + 130° wurde er wasserfrei. Er war ganz ähnlich dem, was man gewöhnlich Casein nennt, war schwefelhaltig und machte den grössten Theil aus. Er gab wenige neutrale Asche.

Die mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällte Flüssigkeit war klar und gab durch im Ueberschuss hinzugesetzte Salzsäure einen neuen weissen Niederschlag, während eine gewisse Portion von einem organischen Körper noch unausgefällt übrig blieb. Der Niederschlag, gewaschen und durch Behandeln mit Aether von Fett befreit, war nicht völlig in siedendem Alkohol auflöslich; das davon Aufgelöste konnte durch Aether daraus niedergeschlagen werden, aber die Quantität war nur sehr unbedeutend. Die mit Alkohol behandelte Masse war nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend, hart und hornähnlich, sie enthielt Salzsäure, schwärzte aber nicht polirtes Silber, wenn sie mit Kalihydrat darauf erhitzt wurde. Im Uebrigen gab sie mit Salpetersäure die gewöhnliche

Reaction der Proteinkörper. Fibrin und Albumin liessen sich nicht in diese beiden theilen.

Offenbar wurde bei dem ersten der angeführten Versuche ein Casein erhalten, welches frei von Salzsäure war, welches aber vielleicht Ammoniak gebunden enthielt, weil das Casein beim Ausfällen Basen mitnimmt, und bei dem letzteren ein Casein, welches eine Verbindung mit Salzsäure war. Der Schwefelgehalt des einen und die scheinbare Abwesenheit desselben in dem anderen scheint ein ausgezeichneter Charakter zu sein. Aber um recht sicher zu werden, dass sie nicht derselbe Körper sind, welcher bei dem Ausfällen des ersteren in Wasser oder in dem Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst blieb, muss eine Gegenprobe ausgeführt werden, um zu zeigen, ob man nicht, wenn der erste Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst und dann mit Salzsäure im Ueberschuss ausgefällt wird, denselben Niederschlag bekommt, wie der letztere in dem eben angeführten Processe, was doch wohl möglich sein könnte.

Verwandlung des Caseins.

Liebig[1]) giebt an, dass wenn man frischen, möglichst von Fett befreiten und ausgepressten Käse mit seiner doppelten Gewichtsmenge einer so starken Kalilösung, dass sie beim Erkalten krystallisirt, vermischt und im Schmelzen erhält, bis sich, ausser Ammoniak, auch Wasserstoffgas entwickelt, (es ist nicht klar angegeben worden, ob man dann so lange fortfahren soll, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt, oder ob man die Masse erkalten lassen muss, wenn die Entwickelung dieses Gases beginnt, was doch die Meinung zu sein scheint), die Masse dann in heissem Wasser löst, das Alkali schwach mit Es-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 127.

sigsäure übersättigt, warm filtrirt und erkalten lässt, eine Masse von feinen Nadeln anschiesst, die sich sehr schwer in Wasser auflösen, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind. Durch wiederholte Auflösungen in Wasser, welches ein wenig kohlensaures Kali enthält, und Ausfällen mit Essigsäure erhält man diesen Körper in rein weissen, seideglänzenden Nadeln. Er vereinigt sich sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren und besteht nach einer Analyse, welche jedoch, nach Liebig's Ansicht, noch bestätigt werden muss, aus $C^{16}H^{18}N^{2}O^{5}$. Aus der Mutterlauge, woraus sich dieser Körper abgesetzt hat, schiesst nach dem Verdunsten Leucin an.

Wenn man zum Uebersättigen der mit Kali geschmolzenen Masse, anstatt Essigsäure, Weinsäure anwendet und dann destillirt, so geht Valeriansäure mit dem Wasser über. Diese Säure ist ein Product der Zerstörung des Leucins, denn das Leucin entwickelt, wenn man es mit Kalihydrat zusammenschmilzt, Ammoniakgas und Wasserstoffgas, während valeriansaures Kali zurückbleibt, und wird das Schmelzen darüber hinaus fortgesetzt, so erhält man ausser Valeriansäure auch Buttersäure.

Amnios-Flüssigkeit.

Mack [1]) hat den Liquor Amnios (von welchem Thiere ist nicht angegeben) analysirt und gefunden, dass er nicht im Sieden coagulirt wird, und 11,877 bis 14, 853 pro Mille fester Stoffe zurücklässt, worin kein Harnstoff entdeckt werden konnte. Die festen Stoffe bestanden aus:

1) Pharm. Centrabl. 1846, S. 573.

In Aether löslichem Fett	1,250	0,132
In Alkohol Löslichem	5,251	4,752
Darauf in Wasser Löslichem	4,651	4,352
In Wasser nicht, aber in Kali Löslichem	3,701	2,641
	14,853	11,877

Beim Verbrennen gab der erstere Rückstand 9,333 und der letztere 9,236 fixe Salze, und das Unbegreiflichste von allem ist, dass dieser Rückstand in dem ersteren Falle aus 1,722 Th. schwefelsaurem Kalk und 7,611 Th. Kochsalz und kohlensaurem Natron, und in dem letzteren Falle aus 1,672 schwefelsaurem Kalk und aus 7,564 von dem letzteren Salzgemisch bestand. Wie es zugeht, dass schwefelsaurer Kalk und kohlensaures Natron zusammen in der Asche vorkommen, hat Mack nicht aufgeklärt, gleichwie auch nicht, von welchen Stoffen die Alkohol- und Wasserextracte ausgemacht wurden.

Wöhler [1]) bekam die bei einer gesunden Person unverletzt ausgetretene und von v. Siebold abgebundene Fruchtblase mit ihrer Amniosflüssigkeit zur Untersuchung. Diese Flüssigkeit coagulirte beim Kochen, das filtrirte Liquidum wurde verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach der Verdunstung des Alkohols wurde der Rückstand mit reiner Salpetersäure versetzt. In kurzer Zeit schoss salpetersaurer Harnstoff daraus an, woraus nach der Zersetzung mit kohlensaurem Baryt durch Alkohol reiner Harnstoff ausgezogen wurde.

Schleim. J. Scherer [2]) hat den Schleim untersucht, welcher sich in einer Crypta an der Luftröhre eines Menschen angesammelt hatte, woraus er ihn in ziem-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 98.
2) Daselbst, LVII, 196.

lich grosser Menge bekam. Er verwandte ihn, um die Charactere des thierischen Schleims richtig zu studiren, was er auch auf eine sehr aufklärende Weise gethan hat. Diese Crypta enthielt den Luftröhrenschleim in Menge angesammelt.

Er war schmutziggelb, dickflüssig, zähe, klebend, fadenziehend, und setzte in der Ruhe nichts ab. Unter einem Mikroscope zeigte er eingemengte Theile von Epithelium und Schleimkügelchen. Er schien anfangs sich nicht mit Wasser mischen lassen zu wollen, aber dies glückte doch durch fleissiges Umschütteln, so dass er filtrirt werden konnte. Die klare Lösung war etwas dickflüssig, wurde beim Kochen nicht coagulirt, nicht einmal trübe, aber sie war in der Wärme etwas dünnflüssiger, so dass sie sich besser filtriren liess.

Durch Vermischung mit einer hinreichenden Quantität Alkohol schied sich der Schleimstoff in Gestalt eines fadigen Coagulums ab, welches sich nicht durch siedenden Alkohol veränderte, und welches sich in kaltem und noch besser in warmem Wasser wieder auflöste.

Die Lösung dieses Körpers in Wasser hat folgende Eigenschaften: Sie wird durch Essigsäure gefällt, welche damit eine, selbst in siedendem Wasser unauflösliche Verbindung gibt, die sich auch nicht in überschüssiger Essigsäure auflöst. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Salzsäure fällen ihn ebenfalls aus, aber die Niederschläge lösen sich kalt in einem Ueberschuss der fällenden Säure, und diese saure Lösung gibt dann mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag. Dagegen wird sie nicht gefällt durch Chromsäure oder zweifach-chromsaures Kali. Auch wird sie nicht durch Gerbsäure und Quecksil-

berchlorid gefällt, wenig durch Bleizucker, aber reichlich durch Bleiessig. Alaun gibt einen schwachen Niederschlag, der in einem Ueberschuss von der Alaunlösung unauflöslich ist. (Ich bemerke, dass das Verhalten des Bleizuckers und des Alauns eine fremde Einmengung anzuzeigen scheint).

Der mit Alkohol ein Paar Mal nach einander ausgefällte, mit Aether von Fett befreite und bei + 100° getrocknete Schleim wurde analysirt. Er liess beim Verbrennen eine weisse Asche zurück, welche kohlensaures Alkali und ziemlich viel phosphorsauren Kalk enthielt. Das Gewicht der Asche betrug 1,3 Procent. Schwefel war nicht darin enthalten. Die Verbrennungs-Analyse gab (C = 75,12):

Kohlenstoff	50,36	49,99	50,11
Wasserstoff	6,97	6.93	7,13
Stickstoff	12,82	12,82	12,27
Sauerstoff	29,85	30,26	30,49.

Ich bemerke, dass bei Abziehung einer Asche, welche Kohlensäure enthält, die Menge dieser Säure bestimmt und ebenfalls abgerechnet werden muss, ehe der Abzug gemacht werden kann, weil diese Kohlensäure nicht in dem organischen Körper mit der Base verbunden enthalten war. Dies ist jedoch hier nicht geschehen, dürfte aber wohl nur einen geringen Fehler veranlasst haben. Vergleicht man diese Analyse mit der des Gallenschleims von Gorup-Besanez, S. 617; so sieht man hier geringe Abweichungen, ungeachtet sie einerlei Zusammensetzung haben, wodurch wir einen Begriff von der Identität des Schleims von verschiedenen Systemen der Membrana mucosa erhalten. Aus den oben angeführten chemischen Characteren zeigt es sich, dass der

Schleim durchaus keine Analogie mit den proteinartigen Stoffen besitzt.

Der Schleim enthielt 88,7 Procent Wasser und 11,3 Proc. fester Stoffe., welche letzteren 7,6 Proc. Asche gaben, die alkalisch war und mit Säuren aufbrauste.

Feste Gewebe. Fleisch.

Liebig [1]) hat eine Untersuchung des Fleisches angestellt und dabei sehr interessante Resultate erhalten. Ich habe bereits angeführt, dass er darin Milchsäure fand. Seine Methode sie auszuziehen ist folgende: Gehacktes rohes Fleisch wird mit Wasser angerührt und wenn es mit diesem durchdrungen ist, das Liquidum abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst, die Flüssigkeit dann bis zum Coaguliren erhitzt und das Coagulum abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Barytwasser vermischt, so lange noch phosphorsaure Erden dadurch niedergeschlagen werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist alkalisch, aber sie enthält doch keinen Baryt, wenn man diesen nicht im Ueberschuss hinzugesetzt hat. Nachdem sie dann bis zu einem gewissen Grade verdunstet worden ist, setzt sie Kreatin in Krystallen ab, die man abscheidet. Aus der übrig gebliebenen, bis zum dünnen Syrup verdunsteten Flüssigkeit setzen sich allmälig nadelförmige Krystalle ab, welche in Alkohol sehr wenig löslich sind. Durch weiteres Eintrocknen erhält man einen dicken Syrup, worin sich feine Krystalle bilden, die von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehen, und welche sich von den ersteren durch ihre Löslichkeit sowohl in Alkohol als auch in Aether unterscheiden. Diese beiden Arten von Krystallen sind Kalisalze von stickstoffhal-

1) L'Institut, Nr. 683, p. 38.

tigen Säuren. Der von den Krystallen abgeflossene Syrup enthält milchsaures Kali. Er wird mit Alkohol ausgezogen und die Lösung mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol vermischt, so lange sich noch oxalsaures Kali niederschlägt. Nachdem das Kali auf diese Weise entfernt worden ist, setzt man Aether hinzu, so lange sie dadurch getrübt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, verdunstet, mit kohlensaurem Kalk sättigt und dann den milchsauren Kalk sich daraus absetzen lässt, woraus die Säure nun auf gewöhnliche Weise rein erhalten werden kann. Diese Ausfällung der aufgelösten Thierstoffe durch Aether aus der Alkohollösung ist eine wesentliche Verbesserung in dem Ausziehen der Milchsäure aus dem Fleische. Fortgesetzte Untersuchungen werden wohl zeigen, was die beiden stickstoffhaltigen Säuren sind.

Dadurch, dass Liebig das Fleisch zu hunderten von Pfunden anwandte, konnte er das Kreatin in Menge erhalten, um dasselbe ausführlich zu untersuchen. Er hat es aus dem Fleische vom Ochsen, Kalbe, Schaaf, Schwein, Pferd, Hasen, Hühnern und Hecht ausgezogen (Vergl. Jahresb. 1846, S. 908). Das Kreatin schiesst in Krystallen an, welche dem klinorhombischen System angehören, und welche ziemlich gross erhalten werden können. Sie sind glänzend, durchscheinend und klar. Bei + 100° verlieren sie 12,18 Proc. Wasser, welches 2 Atome ausmacht. Das wasserfreie Kreatin besteht aus $C^8H^{18}N^6O^4$. Es ist ein neutraler Körper, der sich sowohl in verdünnten Alkalien als auch Säuren auflöst. Von concentrirten Alkalien und Säuren wird er verändert, und die Säuren verwandeln ihn dabei in eine organische Basis. Aus dem wasserfreien Kreatin werden

2 Atome Wasser abgeschieden und die neue Basis, welche L i e b i g *Kreatinin* nennt, besteht aus $C^8H^{14}N^6O^2$ ($= NH^3 + C^8H^8N^4O^2$). Diese Basis ist viel leichter löslich in Wasser als das Kreatin, und die Lösung schmeckt so alkalisch wie Ammoniak. Diese Base lässt sich nicht wieder in Kreatin zurückführen. Sie schiesst in grossen, klaren, glänzenden Krystallen an, welche dem monoklinometrischen System angehören. Das Platinsalz schiesst in sehr grossen, goldgelben Krystallen an.

Wird Kreatin lange Zeit mit Barythydrat gekocht, so zersetzt es sich auf eine andere Weise, bei der kohlensaurer Baryt gebildet wird, während sich Harnstoff auflöst und eine andere organische Base entsteht, welche mit Schwefelsäure ein in Schuppen anschiessendes Salz bildet, welches wie chlorsaures Kali aussieht.

L i e b i g bekam aus 40 mageren Hühnern 24, aus 56 Pfund Ochsenfleisch 16 und aus 100 Pfund Pferdefleisch 36 Grammen Kreatin.

Gerben der Häute.

T u r n b u l l [1]) hat eine Methode gefunden, um das Gerben der Häute wesentlich zu verbessern. Der Kalk, welcher zum Enthaaren angewandt wird, greift in die Haut ein und verhindert dann das raschere Eindringen der Gerbsäure. T u r n b u l l legt daher die gekalkten Häute in eine starke Zuckerlösung, welche den Kalk auszieht. Die aus der Zuckerlösung gezogenen Häute werden nun beim Abschluss der Luft gegerbt, und wenn man früher aus 100 Pfund rohen Häuten in 18 Monaten 40 bis 50 Pfund Leder bekam, so erhält man nach T u r n b u l l's Methode in 14 Tagen 60 Pfund vollkommen gegerbtes Leder,

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII. 494.

wozu von der Eichenrinde ein der Haut gleiches Gewicht erforderlich ist, während früher 3 Mal so viel angewandt werden musste.

Boudet[1]) glaubt für denselben Zweck eine noch vortheilhaftere Methode gefunden zu haben, dadurch dass er die Häute noch mit den Haaren in eine verdünnte Lauge von Natron legt, worin sie bedeutend aufquellen. Sie werden dann ausgewaschen, enthaart und auf gewöhnliche Weise gegerbt, was jetzt rasch und vollständig geschieht und ein grösseres Gewicht von dem gegerbten Leder gibt.

Er hat ferner gezeigt, dass das beim Weissgerben angewandte Gemenge von Kalkhydrat und Schwefelarsenik (Auripigment) mit einem grösseren Vortheil durch Schwefelnatrium ersetzt wird, weil nicht das Arsenik in dem Kalkgemische, sondern das Schwefelcalcium enthaart und dies noch vollständiger durch Schwefelnatrium geschieht.

Leim. Verwandlung desselben durch Chromsäure.

Schlieper[2]) hat eine sehr lehrreiche Untersuchung über die Verwandlung des Leims durch Einwirkung von Chromsäure im Sieden angestellt. Persoz hatte gefunden, dass hierbei Cyanwasserstoffsäure gebildet werde, und R. F. Marchand, dass dabei auch Bittermandelöl entstehe. Schlieper wurde von Liebig zur Prüfung dieser Angaben aufgefordert. Er befolgte genau Marchand's Angabe, welcher 2 Theile Leim, 8 Th. zweifach-chromsaures Kali, 15 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser anzuwenden vorschrieb, und er fand, dass wohl die Schwefelsäure etwas vermindert werden kann, aber nicht das Verhältniss zwischen den übrigen Bestand-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 206.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 1.

theilen, wenn die Operation ein anwendbares Resultat geben soll. Man lässt den Leim zuerst in dem Wasser aufquellen und setzt dann die Schwefelsäure hinzu, wodurch sich die Masse so erhitzt, dass der Leim aufgelöst wird. Das chromsaure Salz wird fein gerieben in die Retorte gelegt, die saure Lösung darauf gegossen und die Destillation mit guter Abkühlung begonnen. Die Destillation geht sehr schwierig und man unterbricht sie wenn die Masse in der Retorte zu schäumen anfängt. Das Destillat ist trübe, etwas milchig und riecht nach Blausäure. Man schüttelt es mit Quecksilberoxyd im Ueberschuss, wodurch die Blausäure zu Quecksilbercyanid gebunden wird, und destillirt es darauf, ohne vorher das Quecksilberoxyd abgeschieden zu haben, wodurch im Anfange der Destillation eine Entwickelung von Kohlensäuregas entsteht, indem sich die Ameisensäure durch das Oxyd zersetzt. Die Destillation wird fractionirt. Sobald das Uebergehende, welches einen aromatischen Geschmack und einen gemengten Geruch nach Bittermandelöl und spiriger Säure hat, diese nicht mehr enthält, wird die Vorlage gewechselt; was dann noch übergeht, ist sauer.

Ich übergehe seine wohl ausgeführten Untersuchungen, welche mit völliger Sicherheit darlegen, dass die Säuren, welche sich bei jener Operation bilden und bei der Destillation übergehen, Cyanwasserstoffsäure, Benzoësäure, Valeriansäure und Essigsäure sind.

Das zuerst übergegangene, aromatisch riechende Destillat enthält drei ölähnliche Stoffe, welche in geringer Menge erhalten werden, und welche erfordern, dass die Operation in einem viel grösseren Maassstabe, mit Pfunden von Leim, ausgeführt werde, um sie

zur Untersuchung auf ihre Natur in einer hinreichenden Menge zu erhalten.

Die flüchtigere Portion von dem Umdestilliren wird wiederum destillirt mit Aufsammlung des flüchtigeren Theils, und dieses muss mehrere Male wiederholt werden. Um die Säuren zurückzuhalten, besonders die Benzoesäure, welche hartnäckig mitfolgt, setzt man bei der ersten Rectification gebrannte Talkerde zu. Zuletzt erhält man die Oele in einer so concentrirten Wasserlösung, dass sie durch Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium abgeschieden werden können, worauf man sie über Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium trocknet, mit eingesetztem Thermometer rectificirt und das Destillirende fractionirt. Das Oel fängt bei + 68° an zu sieden und darauf erhält es sich ziemlich lange Zeit bei einem unveränderten Siedepunkte von + 71° bis + 72°. Dann fängt der Siedepunkt rasch an zu steigen. Bei + 90° wird die Vorlage gewechselt und aufgesammelt, was zwischen + 90° und + 110° übergeht. Dieses muss als ein Gemenge von dem vorher übergegangenen und nachher folgenden Oel angesehen werden, so dass es sich also nicht für die Untersuchung eignet. Darauf wird aufgesammelt, was zwischen + 110° und + 140° übergeht, und zuletzt destillirt ein viel weniger flüchtiges Oel über.

Diese Destillate, das erste und dritte, wurden wiederholt fractionirten Destillationen unterworfen, bis Producte von einem einigermaassen beständigen Siedepunkte erhalten waren.

Diese beiden Oele gehören zu einer neuen Klasse von Körpern, von denen wir nur erst wenige Beispiele kennen, nämlich Verbindungen von Stickstoff mit dem Radical eines organischen Radicals (oder mit dem

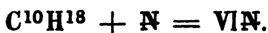
Radical und dessen Paarling). Solche Körper sind Stickstoffbenzoyl und Stickstoffpikramyl. Das erstere wurde von Fehling entdeckt und Benzonitril genannt, wonach nun Schlieper seine Namen gebildet hat.

Valeronitril.

Der mittlere von diesen ölähnlichen Körpern hat die einfachste Zusammensetzung und wird von Stickstoffvaleryl ausgemacht. Er ist *Valeronitril* genannt worden.

Es ist ein farbloses, klares, äusserst dünnflüssiges, leicht bewegliches, flüchtiges Oel, bricht stark das Licht, riecht ähnlich wie die Blätter von Prunus Padus und wie ein Gemisch von Bittermandelöl und spiriger Säure. Es schmeckt brennend, gewürzhaft. Specif. Gewicht 0,81 (die Temperatur ist nicht angegeben worden). Siedepunkt + 125°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden, nicht rusenden Flamme. Es löst sich bedeutend in Wasser und nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	71,98	10	72,28
Wasserstoff	10,83	18	10,84
Stickstoff	16,95	2	16,88


$C^{10}H^{18} + N = VlN$.

Es wird durch Alkalien in concentrirter Form nach denselben Gesetzen, wie Amide und Imide, zersetzt. Das Radical der Säure oxydirt sich zu Säure auf Kosten von 3 Atomen Wasser, und der Wasserstoff aus diesem bildet mit dem Stickstoff Ammoniak, welches entwickelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und Wasser scheidet dann Valeriansäure aus der Lösung ab, worin sich schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet hat. Salpetersäure und Salzsäure wir-

ken nicht darauf, gleichwie auch nicht Ammoniak. Chlor entwickelt Salzsäure daraus.

Valeracetonitril. Das flüchtigste Oel, von einer anderen Zusammensetzung, hat den Namen *Valeracetonitril* bekommen. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich.

Es ist, gleichwie dieses, farblos, dünnflüssig, leicht beweglich, bricht das Licht stark, riecht ähnlich dem vorhergehenden, aber angenehmer. Es schmeckt ätherartig brennend. Specif. Gewicht 0,79 (die Temperatur dabei ist nicht angegeben worden). Sein Siedepunkt liegt zwischen + 68° und + 70°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme. In Wasser ist es nicht unbedeutend löslich, und in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,65	52	60,93
Wasserstoff	9,47	96	9,37
Stickstoff	11,48	8	10,94
Sauerstoff	17,40	12	18,76

Schlieper fand, dass sich dieser Körper durch Kalihydrat in Valeriansäure, Essigsäure und Ammoniak zersetzt, und er berechnet danach die Zusammensetzung zu 4 VlN + 3$\dot{H}$Äc. Aber dass sich eine wasserhaltige Säure, selbst in einem weniger wahrscheinlichen Atomverhältnisse mit einem anderen Körper vereinigen soll, auf eine solche Weise, dass die Wasseratome nicht sogleich durch Basen ersetzt werden, widerstreitet allen chemischen Erfahrungen und darf daher nicht angenommen werden. Dagegen ist es häufig der Fall, dass sich wasserfreie Säuren mit Kohlenwasserstoffen, Chlorüren von Kohlenstoff und von zusammengesetzten Radicalen u. s. w. vereinigen und dadurch völlig neutral werden, ohne dass

sich die Säure abscheiden lässt, bis eine Basis und Wasser hinzukommt, welche den damit verbundenen Körper zerstören. Von dieser Art muss auch die Verbindung hier sein, und die Verbindung muss genau in dem Verhältnisse stattfinden, dass wenn der Stickstoff Ammoniak bildet, auf Kosten von Wasser, der Sauerstoff aus diesem genau hinreicht, um eine Säure zu bilden, welche sich mit dem Alkali vereinigt. Die Trennung von Körpern, deren Siedepunkt einander so nahe liegt, allein durch Destillation gelingt nicht gut, und wahrscheinlich hat das, was Schlieper analysirte, etwas Anderes eingemengt enthalten, entweder einen noch flüchtigeren Körper, z. B. Aldehyd, dessen Abscheidung nicht glückte, oder eine Portion von dem weniger flüchtigen, oder auch ein wenig von diesen beiden. In diesem Falle wird die tadelloseste Analyse nichts Anderes als eine Approximation zu dem Richtigen. Begeben wir uns dann einen Augenblick auf die unsichere Bahn der Probabilitäts-Theorie, so erhalten wir eine Verbindung von $(\mathrm{Vl}\bar{\mathrm{N}} + \ddot{\mathrm{Vl}}) + (\mathrm{Ac}\bar{\mathrm{N}} + \ddot{\mathrm{Ac}})$, welche wenigstens eine Wahrscheinlichkeit einschliesst, und welche dann bestehen würde aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	28	62,730
Wasserstoff	48	8,933
Stickstoff	4	10,443
Sauerstoff	6	17,894.

Welchen Werth diese Ansicht hat, muss dahin gestellt bleiben.

Das Valeracetonitril wird durch concentrirte Schwefelsäure in Essigsäure, Valeriansäure und in schwefelsaures Ammoniumoxyd zersetzt, woraus die Säuren abdestillirt und das Ammoniak seiner Quantität

nach bestimmt werden kann. Man kann also eine Probe durch die Quantitäten erhalten, welche am besten zur Erforschung der Zusammensetzung führen.

Es wird nicht von Salpetersäure, Salzsäure oder Ammoniak angegriffen. Mit Chlor erwärmt es sich, indem es Wasserstoff gegen Chlor auswechselt, und die Bildung eines farblosen krystallisirten Körpers veranlasst. Brom wirkt weniger heftig darauf ein und bringt zwei Producte hervor, von denen das eine flüssig ist und einen, Nase und Augen sehr gefährlich reizenden Geruch hat, und das andere in feinen Nadeln anschiesst.

Der am wenigsten flüchtige öläbnliche Körper ist farblos, dickflüssig, riecht nach Zimmt, wird im Sieden nicht durch Alkali oder Schwefelsäure angegriffen, aber durch Salpetersäure oxydirt. Mit Chlor wechselt er Wasserstoff im Sonnenschein aus, und bildet einen festen, in Aether nicht auflöslichen Körper. Wird dieser mit einer Lösung von Kalihydrat destillirt, so entwickelt sich daraus ein blutrothes Oel, welches mit dem Wasser übergeht, und aus dem Kali fällen dann Säuren ein Harz aus, mit Entwickelung eines deutlichen Geruchs nach Phanolsäure (Carbolsäure).

Leimzucker. Glycin. Bekanntlich wird sowohl das leimgebende Gewebe als auch der Leim durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Kalihydrat in mehrere Körper verwandelt, von denen einer Leimzucker ist.

Die Aufmerksamkeit auf dieses Verwandlungsproduct ist durch die im vorigen Jahresberichte, S. 905, angeführte Entdeckung, dass sich die Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure in Benzoesäure und in Leimzucker verwandelt, erhöht worden. Die Analysen des letzteren von Boussingault und von Mulder

hatten verschiedene Resultate gegeben. Die Analyse desselben ist daher nun von mehreren wiederholt worden, nämlich von Mulder [1]), Laurent [2]) und Horsford [3]) mit völlig übereinstimmenden Resultaten. Der Leimzucker in krystallisirter Form besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	8	32,036
Wasserstoff	20	6,653
Stickstoff	4	18,665
Sauerstoff	8	42,646.

Aber darin ist noch Wasser enthalten, und um die Quantität desselben zu erfahren, löste Mulder Kupferoxyd in einer Lösung von Leimzucker bis zur Sättigung auf, verdunstete die Lösung bis zur Krystallisation, trocknete die Krystalle bei + 140° und analysirte sie, wobei sie aus $2\dot{C}u + C^8H^{16}N^4O^6$ zusammengesetzt gefunden wurden. Daraus folgt also, dass der krystallisirte Leimzucker 2 Atome Wasser enthält und also $2\dot{H} + C^8H^{16}N^4O^6$ ist.

Die Eigenschaft des Leimzuckers sich mit Säuren zu vereinigen, gleichwie auch mit Basen und Salzen, hat verhindert zu bemerken, welcher Klasse von Körpern derselbe vorzugsweise angehört. Die Vereinigung mit Basen deutete auf saure Eigenschaften hin, und seine bekannte Verbindung mit Salpetersäure und Bleioxyd liess vermuthen, dass die Verbindung mit Salpetersäure eine Doppelsäure sein könne. Aber Horsford, welcher unter Liebig's Leitung den Leimzucker einer ausführlicheren Untersuchung unterwarf, als bisher geschehen war, gerieth auf die Idee, ihn als eine organi-

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 294.
2) Das. S. 468.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 14.

sche Basis zu betrachten, und diese Idee zeigte sich bei den Versuchen als völlig richtig. In Bezug auf die 2 Atome Wasser oder Kupferoxyd, womit er sich vereinigt, betrachtet er ihn als aus $\dot{H} + C^4H^8N^2O^3$ zusammengesetzt. Aber wenn man seine Beschreibung der Salze desselben durchgeht, so zeigt es sich, dass diejenigen, welche nach dieser Formel neutralen Salzen entsprechen sollten, sehr sauer sind, und ausserdem selten mit der entsprechenden Quantität Säure verbunden erhalten werden, aber dagegen Salze mit einem deutlichen Ueberschuss an Säure bilden, welche Horsford sich nothgedrungen sieht, als basische zu betrachten, und daraus folgt, dass die eigentlich neutralen entweder nicht hervorgebracht oder als im Maximum basische betrachtet wurden. Es scheint also, dass er das Atomgewicht nur halb so gross berechnet hat, als es wirklich ist.

Er hat dem Leimzucker als Basis den Namen *Glycocoll* gegeben. Dieser Name ist nicht wohlklingend und hat ausserdem den Fehler, dass er nicht mit den Namen der übrigen Basen harmonirt. Er ist zusammengesetzt aus γλυκυς, süss, und κολλα, Leim. Da diese organische Base die einzige ist, welche süss schmeckt, so kann sie viel kürzer *Glycin* genannt werden, und diesen Namen werde ich anwenden. (Zwar kann dagegen die Einwendung gemacht werden, dass man in der französischen Nomenclatur die Beryllerde Glucine nennt. Aber dieser Name wird nicht in der germanischen Nomenclatur angewandt, wozu ich auch die schwedische rechne, und es ist ein für die Beryllerde aus einem fehlerhaften Grund gewählter Name, da kein anderes Oxyd von einem einfachen Radical den Namen nach dem Geschmack seiner Salze hat, und da die Salze von

Yttererde und Ceroxydul eben so süss schmecken, wie die Beryllerdesalze, und diese sind noch weniger süss als Bleisalze.

Horsford hat unter seiner Arbeit richtig geahnet, dass das Basische darin Ammoniak ist, aber er hat diese Idee nicht weiter verfolgt, da sie gerade in dem Laboratorium zu Giessen ihre ernstlichsten Widersacher gefunden hat.

In Bezug auf das nun Angeführte wird die Formel für das wasserfreie Glycin $\overline{N}H^3 + C^8H^{10}N^2O^6 = gl$Ak.

Horsford zieht es vor, den Leimzucker aus Hippursäure durch eine Weile fortgesetztes Kochen mit starker Salzsäure darzustellen. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser vermischt, wobei sich Benzoesäure abscheidet in Gestalt eines Oels, welches dann beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus der davon getrennten Flüssigkeit schiesst nach dem Verdunsten saures Glycinchlorammonium an. Man verdunstet den grössten Theil der Säure, löst in sehr wenig Wasser auf, setzt Ammoniak im Uebermaass hinzu und schlägt daraus das Glycin durch Alkohol nieder, welches dann durch Waschen mit Alkohol von Salmiak befreit wird. Die Hippursäure enthält nicht das Glycin, sondern dieses wird erst daraus gebildet. Durch Stenhouse's Analyse des hippursauren Aethyloxyds, Jahresb. 1841, S. 472, ist es bekannt, dass das Atom der wasserfreien Säure aus $C^{18}H^{16}N^2O^5$ besteht. Zieht man davon 1 Atom Benzoesäure ab, so bleibt $C^4H^6N^2O^2$ übrig, was die Zusammensetzung von Fumaramid $= \overline{N}H^2 + C^4H^2O^2$ ist. Horsford betrachtet umgekehrt die Hippursäure als aus 1 Atom Fumarsäure und 1 Atom Benzamid zusammengesetzt. Das eine kann eben so viel wie

das andere bedeuten. Die Charaktere der Hippursäure deuten jedoch mehr auf eine gepaarte Benzoesäure, als auf eine gepaarte Fumarsäure hin.

Es sind zwei Atome Hippursäure erforderlich um 1 Atom Glycin zu bilden. Davon werden 2 Atome Benzoesäure frei, und anstatt der 2 Atome Chlorammonium und 2 Atome Fumarsäure, welche entstehen sollten, wenn der Paarling Fumaramid wäre, vereinigen sich die Bestandtheile von 2 Atomen des Paarlings mit 2 At. Wasser (das gebundene Wasser in Säuren) zu 1 Atom Glycin, welches dann mit dem Ueberschuss an Salzsäure saures Glycinchlorammonium bildet. Diese Umstände scheinen zu zeigen, dass der Paarling in der Hippursäure wohl weder Fumaramid noch Benzamid sein dürfte.

Die *Glycinsalze* krystallisiren und haben eine grosse Neigung sich mit einem Ueberschuss an Säure zu vereinigen.

Glycinchlorammonium. a) *Neutrales*, *gl*AmCl, wird erhalten, wenn man Salzsäure zu einer Lösung von Glycin setzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Salz schiesst regelmässig in vierseitigen Prismen an, welche zweiseitig zugespitzt sind, und welche sich nicht in der Luft verändern. Es schmeckt süss-sauer, zusammenziehend, ganz ähnlich dem Alaun. Es löst sich wenig in starkem Alkohol, mehr in wasserhaltigem, und wird aus beiden durch Aether niedergeschlagen.

Horsford gibt an, dass das Salz, welches sich aus der Lösung absetzt, nachdem Alkohol bis zur anfangenden Fällung hinzugesetzt worden ist, 1 Atom Krystallwasser enthält, dass aber das, welches bei der freiwilligen Verdunstung anschiesst, 2 Atome Wasser enthält.

b) *Saures*, *gl*Am€l + H€l + 2Ḣ, schiesst aus einer gesättigten Lösung des vorhergehenden Salzes in warmer starker Salzsäure an. Es wird auch erhalten, wenn man die Lösung, worin die Hippursäure zersetzt worden ist, durch Verdunsten concentrirt. Es schiesst in langen platten, sehr glänzenden Prismen an, welche mit Alkohol gewaschen und zur Aufbewahrung in eine trockne Flasche gebracht werden. In der Luft zerfliesst es.

Horsford erwähnt auch eines Salzes mit einem geringeren Ueberschuss an Salzsäure, welches aus 3*gl*Am€l + H€l bestehen soll, und welches erhalten wird, wenn man Salzsäuregas über Glycin in einer Temperatur von + 150° bis + 170° leitet, wobei sich ein wenig Wasser entwickelt und die Masse einen Stich ins Grüne annimmt. Dasselbe Salz soll auch erhalten werden, wenn das Salz aus einer Lösung anschiesst, welche nicht hinreichend sauer ist, um das mit Säure völlig übersättigte Salz geben zu können. In dem ersteren Falle soll das Salz 2 und in dem letzteren 4 Atome Wasser enthalten. Es ist sehr unsicher, ob sie nicht Gemenge sind.

Als er Glycin in mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol auflöste und die Lösung verdunstete, so bekam er feine prismatische Krystalle, welche in der Luft zerflossen, aber sich in Alkohol auflösten. Er betrachtet sie als eine Verbindung von Chloräthyl und Glycinchlorammonium.

Glycinchlorammonium-Platinchlorid. Horsford scheint von dem Unterschiede dieses Salzes und des Platinchlorid-Glycinammoniaks keine Kenntniss gehabt zu haben. Er vermischte eine Lösung von Glycin mit Platinchlorid, welches einen Ueberschuss an Säure enthielt, und tropfte wasserfreien Alkohol

hinzu, bis die Lösung sich zu trüben anfing, worauf er sie sich selbst überliess. Es setzten sich dann kleine, regelmässige, kirschrothe Krystalle ab, welche er jedoch richtig für das letztere von diesen Salzen betrachtete. Beim Verdunsten der abgegossenen Lösung im Exsiccator bekam er Gruppen von prismatischen Krystallen, welche in der Luft an der Oberfläche bleichten. Das rothe Salz liess 33,03 Procent Platin zurück.

Da man aus diesen Angaben keine recht klare Ansicht von der Beschaffenheit dieses Salzes erhält, so versuchte ich, wie sich das Platinchlorid in beiden Fällen verhält.

Eine Lösung von Glycinchlorammonium wurde mit neutralem Platinchlorid vermischt und verdunstet, wobei sich sichtbar Krystalle von Glycinchlorammonium absetzten, aber gelb durch ein leichter lösliches Platinsalz. Das Ganze wurde bei + 80° eingetrocknet und in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, wobei Glycinchlorammonium farblos ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde mit kleinen Quantitäten von gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aether vermischt, wodurch ein weisser, pulverförmiger Niederschlag entstand, von überschüssigem Glycinchlorammonium, und darauf ein gelber in feinen Tropfen. Die Lösung wurde filtrirt, als der letztere sich zu zeigen anfing, und darauf mit Aether vermischt, bis die Farbe verschwunden war, wobei sich das Doppelsalz niederschlug in Gestalt eines dicken, dunkelgelben Syrups, welcher nach dem Abgiessen der Flüssigkeit beim Stehen in der Luft durch seine ganze Masse in Gruppen von feinen, concentrisch zusammen gewachsenen, gelben Nadeln anschoss, dem Wawellit höchst ähnlich. Dieser Körper ist Glycinammonium-Platinchlorid, leicht

löslich so wohl in Wasser als auch in wasserfreiem Alkohol. Das Salz enthält chemisch gebundenes Wasser, und eignet sich daher schwieriger zu einer Atomgewichts-Bestimmung.

Wurde dagegen eine Lösung von Glycin mit neutralem Platinchlorid vermischt, durch Verdunsten concentrirt, und dann mit Alkohol versetzt, so bekam ich nicht, wie Horsford, rothe Krystalle, sondern einige unregelmässige, nadelförmige Krystalle von schwarzer Farbe, welche ich als Zusetzungsproduct betrachtete. Aber sie lösten sich mit gelber Farbe wieder auf. Ich verdunstete dann alles zusammen in gelinder Wärme und erhielt eine weiche, gelbe extractähnliche Masse, worin sich keine Merkmahle von Krystallen zeigten. Als diese nach dem Austrocknen bei + 80° mit wasserfreiem Alkohol übergossen stehen blieben, so zog dieser einen Ueberschuss an Platinchlorid aus, und liess eine schwarze Masse zurück, welche sich nach dem Waschen und Trocknen in der Luft unverändert erhielt, beim Reiben in einem Mörser ein schön rothes Pulver bildete, sich leicht und mit gelber Farbe in Wasser auflöste und zu einer gelben Masse eintrocknete, welche wieder schwarz wurde, wenn wasserfreier Alkohol das chemisch gebundene Wasser daraus wegnahm. Dieser Körper ist Platinchlorid-Glycinammoniak, $Pt\text{Cl}^2$ + gl Ak, welches nach der Rechnung 31,47 Proc. Platin enthält. Es zeigt sich also, dass die rothen Krystalle, welche Horsford bekam, diese Verbindung gewesen sein müssen.

Schwefelsaures Glycin-Ammoniumoxyd. Er hat kein neutrales Salz mit Schwefelsäure hervorgebracht. Das *zweifachsaure Salz*, welches er für das neutrale ansah, glückte ihm nur einmal hervorzubringen.

Es schoss aus einer Lösung, welche durch Kochen des Glycins mit überschüssiger Säure erhalten worden war, in kurzen Prismen an, welche die Krystallform des Kupfervitriols hatten.

Ein anderes saures Salz, $3gl\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, wurde sonst bei seinen Versuchen immer erhalten, aber mit verschiedenen Wassergehalten.

Setzt man zu einer Lösung von Glycin in verdünntem Spiritus Schwefelsäure im Ueberschuss, so schiessen im Laufe von 24 Stunden daraus rechtwinklige Prismen an, deren Form immer dieselbe bleibt, wie gross der Ueberschuss an Säure auch sein mag. Das Salz schmeckt sauer und verändert sich nicht in der Luft. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	22,58	28	22,29
Wasserstoff	5,62	68	5,26
Stickstoff	13,31	12	13,00
Sauerstoff	34,03	28	34,69
Schwefelsäure	24,46	4	24,76



$= 3gl\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 6\dot{H}$.

Ausserdem bekam er das Salz mit noch anderen Wassergehalten, aber auf sehr unbestimmte Weise, und auch nicht eben so genau bestimmt.

Alle diese sauren Salze betrachtet Horsford, ungeachtet sie aus Lösungen mit einem grösseren oder geringeren Ueberschuss an Säure angeschossen waren, als basische, und er gerieth daher niemals auf den Gedanken, durch Sättigen der überschüssigen Säure mit Glycin das neutrale Salz hervorzubringen.

Ein anderes Salz mit Ueberschuss an Säure wird auf dieselbe Weise, wie das oben analysirte Salz bereitet, ohne eine andere Verschiedenheit in den Vorschriften, als dass das erstere aus einer Lösung in

verdünntem Spiritus und das letztere aus einer Lösung in warmem Spiritus erhalten wird, und ohne dass man begreift, warum es auch nicht ganz dasselbe sein soll.

Nachdem die Lösung in warmem Spiritus erkaltet ist, setzt man tropfenweise Schwefelsäure hinzu, und lässt sie dann 48 Stunden lang ruhig stehen, wobei das Salz in langen, dünnen, an den Enden gerade abgestumpften Prismen anschiesst. Zuweilen wird es in dünnen glänzenden Tafeln erhalten. Es schmeckt sauer, röthet Lackmuspapier, verändert sich nicht in der Luft und verliert bei + 100° nichts an Gewicht. Es ist in Wasser und in warmem Spiritus auflöslich, aber unlöslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether. Er hat es analysirt und nach der Analyse will es scheinen, als wäre es zweifach-schwefelsaures Glycinammoniumoxyd ohne Krystallwasser $= \mathit{gly}\,\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Aber die Analysen gaben übereinstimmend 5,42 bis 5,72 Proc. Wasserstoff, wiewohl die Formel nicht mehr als 3,764 Procent voraussetzt, und ohne dass im Uebrigen die Analyse zeigt, wie diese fast 2 Proc. Wasserstoff verwandt werden können.

Wenn man eine Lösung von Glycin mit Schwefelsäure vermischt, dann bis zur Syrupdicke verdunstet und mehrere Male nach einander verdunstet, so verwandelt sich das Ganze nach einer gewissen Fortsetzung in schöne Krystalle, welche nach dem Waschen mit Alkohol durch Kali Ammoniak entwickeln, und welche nach seiner Analyse ein Doppelsalz von 2 Atomen neutralem schwefelsauren Ammoniumoxyd und zweifach-schwefelsaurem Glycinammoniumoxyd mit Krystallwasser sind $= 2\dot{A}m\dddot{S}^2 + \mathit{gl}\dot{A}m\dddot{S}^2 + 3\dot{H}$ sind.

Durch Zersetzung eines sauren schwefelsauren

Glycinsalzes wurden ähnlich beschaffene Krystalle erhalten, aber wahrscheinlich nicht frei von einer Einmengung von unzersetztem Salze, weil sich das Resultat der Analyse nicht berechnen liess.

Mit saurem schwefelsauren Kali bildet das Glycin ein Doppelsalz, welches nach einem Zusatz von wenig Alkohol in Prismen anschiesst, und welches aus $\dot{K}\dddot{S} + gl\dot{A}m\dddot{S}$ besteht.

Er gibt an, dass er ein Salz aus Weinschwefelsäure und Glycin gefunden habe, welches nicht beschrieben worden ist, aber zum Beweis der Unbekanntschaft mit der Materie, welche den Gegenstand der Behandlung ausmacht, analysirte er es durch Fällung mit Chlorbarium, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand, während dagegen, wenn das Präparat gewesen wäre, wofür er es annahm, kein Niederschlag hätte entstehen können.

Mit zweifach-chromsaurem Kali wurde ebenfalls ein Doppelsalz in Krystallen erhalten, welches aber bald nachher anfing Kohle (? vielleicht eine huminartige Verbindung) abzusetzen.

Er hat ferner *zweifach-saure Salze* hervorgebracht 1) mit *Oxalsäure*, deren Salz nach einem Zusatz von wenig Alkohol in schöneren Krystallen anschoss, als irgend ein anderes Glycinsalz; 2) Mit *Essigsäure*, deren Verbindung auf dieselbe Weise zum Anschiessen gebracht wird. (Bei der Analyse dieses Salzes berechnet er nur 1 Aequivalent Stickstoff auf 8 Atome Kohlenstoff). 3) Mit *Weinsäure*; das Salz derselben scheidet sich durch Alkohol in Gestalt von öläbnlichen Tropfen ab, welche in der Wärme zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknen. 4) Mit

Palmstearinsäure, welche ein in seideglänzenden Blättern krystallisirendes Salz bildet.

Mit *Benzoësäure* konnte dagegen kein Salz hervorgebracht werden.

Mit *zweifach-harnsaurem Ammoniak* bildet das Glycin, wenn man das Salz in einer warmen Glycinlösung auflöst, ein Doppelsalz, welches beim Erkalten in halbdurchsichtigen Nadeln anschiesst.

Er hat ausserdem gefunden, dass sich das Glycin leicht mit Salzen vereinigt und damit krystallisirt, besonders nach einem geringen Zusatz von Alkohol. Die meisten Verbindungen dieser Art enthalten 2 Atome Salz auf 1 Atom Glycin.

Die Verbindung mit *Chlorkalium* schiesst in feinen Nadeln an; die mit *Chlornatrium* wird schwieriger krystallisirt erhalten, weil sie in Alkohol zu leicht löslich ist. Die Verbindung mit Chlorbarium krystallisirt in schönen Prismen $= 2Ba\bar{Cl} + gl\,Ak + 2\dot{H}$. Mit *salpetersaurem Kali* und *salpetersaurem Baryt*; mit *Zinnchlorid*, *salpetersaurem Zinkoxyd*, *salpetersaurem Kupferoxyd*, *salpetersaurem Silberoxyd*; das letztere bildet regelmässige Krystalle, welche aus $2\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}} + gl\,Ak$ bestehen. Horsford berechnete den Wasserstoffgehalt des Glycins um 1 Aequivalent zu gering, und daher stimmte die Analyse nicht mit seiner Berechnung des Wasserstoffs, aber es zeigt sich daraus, dass das Resultat des Versuchs richtig war.

Das Glycin vereinigt sich auch mit Basen. Mit *Kali* gibt es lange feine Nadeln, welche mit Alkohol gewaschen werden können, aber in der Luft zerfliessen. Mit *Baryterde* wird ebenfalls eine krystallisirende Verbindung erhalten. Mit *Bleioxyd* bildet sich,

wenn man es in einer siedenden Glycinlösung auflöst, eine Verbindung, welche nach einem Zusatz von Alkohol bis zur anfangenden Trübung, in Prismen anschiesst, ähnlich denen von Quecksilbercyanid. Nach seiner Analyse, wenn diese richtig gedeutet wird, besteht sie aus $\dot{P}b\,gl\,Ak + \dot{P}b\,\dot{H}^2$. Die Verbindung mit ***Kupferoxyd*** schiesst in prächtig blauen Nadeln an, und die mit ***Silberoxyd*** in Prismen, ähnlich denen der Bleioxyd-Verbindung.

Durch Chlor wird das Glycin unbedeutend verwandelt. Die Base neutralisirt sich durch Salzsäure, während Ammonium entsteht und eine geringe Menge von Glycin in eine Säure verwandelt wird, welche nach dem Sättigen mit wenigem Ammoniak die Salze von Kalk und von Baryt fällt. Das Barytsalz wurde analysirt und aus $\dot{B}a + C^3H^6O^6$ zusammengesetzt gefunden, aber die Analyse gab für diese Formel zu wenig Wasserstoff und zu viel Kohlenstoff, so dass die Formel wahrscheinlich nicht richtig ist. Mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali soll man mehr von dieser Säure erhalten.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat im Ueberschuss nimmt das Glycin eine prächtig rothe Farbe an. Wird die Masse darauf zur Trockne abgeraucht, so entwickelt sich Ammoniak, und das Salz enthält dann Cyankalium und oxalsaures Kali.

Mit einem Multisulfuretum von Ammonium wurde ebenfalls ein Zersetzungs-Versuch gemacht, der aber kein deutliches Resultat gab.

Die organischen Basen aus dem Thierreiche machen fast eine eigenthümliche Klasse von diesen Basen für sich aus, wofür das Urenoxyd-Ammoniak (der Harnstoff) der Prototyp ist. Sie zeichnen sich

durch ihre Eigenschaft aus, sich mit Basen und Salzen, selbst mit alkalischen Basen, zu vereinigen.

Das elastische Gewebe.

Wir wissen, dass im thierischen Körper ein eigenthümliches elastisches Gewebe vorkommt, welches die mittlere faserige Haut der Arterien und z. B. das Ligamentum nuchae der Thiere ausmacht. Es ist von Tilanus [1]) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass es durch Kochen nicht, wie Ehrenberg und Vogel meinen Angaben widersprechend behauptet haben, Leim gibt, und im Uebrigen hat er die Angaben bestätigt, welche ich über die chemischen Verhältnisse dieses Gewebes gemacht habe.

Zu seinen Versuchen wandte er hauptsächlich das Gewebe in dem Ligamentum nuchae an, nachdem es vorher mit grösster Sorgfalt vom Zellgewebe befreit worden war. Darauf wurde es durch Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkohol von den in diesen löslichen Stoffen befreit und bei $+130^0$ getrocknet. Beim Verbrennen liess es 0,43 von 1 Procent Asche zurück, welche abgezogen wurde. Es gab (C = 76,437):

Kohlenstoff	54,39	54,81
Wasserstoff	7,28	7,24
Stickstoff	17,30	17,30
Schwefel	0,31	0,36
Sauerstoff	20,72	20,29.

Ob der Schwefel auf trocknem oder nassem Wege oxydirt wurde, ist nicht angegeben worden.

Wurde das Gewebe mit einer Lösung von 1 Theil Kali in 10 Th. Wasser einige Tage lang digerirt, um den Schwefel abzuscheiden, welcher sich auf diese Weise abscheiden lässt, darauf zur Entfernung des

1) Scheik. Onderzoek. III, 318.

Kali's mit Essigsäure behandelt, und dann durch Alkohol und Aether von Fett befreit, so wurde es nach dem Trocknen bei + 130° zusammengesetzt gefunden aus (C = 76,437):

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,19	55,55	55,65	52	55,88
Wasserstoff	7,05	7,17	7,41	80	7,02
Stickstoff	17,43	17,30	17,74	14	17,42
Sauerstoff	20,33	19,98	19,20	14	19,68.

Wird dieser Körper zu einem feinen Pulver geraspelt in Wasser aufgeschlämmt, dann Chlorgas hineingeleitet, bis das Wasser nach längerer Ruhe den Geruch nach Chlor behält, die Masse darauf ausgewaschen, zuerst mit Wasser und darauf mit Aether und Alkohol, und dann bei + 100° getrocknet, so erhält man einen chlorhaltigen Körper, zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,55	52	52,43
Wasserstoff	6,64	80	6,62
Stickstoff	15,94	14	16,67
Chlor	5,94	2	5,85
Sauerstoff	19,93	14	18,43.

Hier ist Chlor in die Verbindung eingetreten, ohne Wasserstoff ausgewechselt zu haben, ein Umstand, welcher, wenn er richtig beobachtet worden ist, Aufmerksamkeit verdient. Diese Umstände, so wie auch das Verhalten des elastischen Gewebes zu Säuren worin es auflöslich ist, ohne weder durch Alkalien noch durch Kaliumeisencyanür gefällt zu werden, zeigen hinreichend, dass die Zusammensetzung dieses Gewebes, J. Scherer's Vermuthung entgegen, keine proteinartige ist.

Tilanus fand, dass es in der Wärme von Kali-

hydrat aufgelöst werden kann, und dass Essigsäure einen Theil daraus wieder niederschlägt, welcher mit Alkohol gewaschen werden muss, weil er beim Waschen mit Wasser von diesen aufgelöst wird. Dieser Theil hat ebenfalls keine Protein-Natur, er löst sich in Säuren auf und wird ebenfalls nicht durch Kali und Kaliumeisencyanür gefällt. Die mit Essigsäure ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit gibt mit Galläpfel-Infusion und mit Alkohol, aber nicht mit Kaliumeisencyanür, einen Niederschlag.

Horn.

Tilanus [1]) hat ferner unter Mulder's Leitung das Horn untersucht in der Absicht zu erforschen, ob das Gewebe darin, wie Mehrere angenommen haben, dasselbe ist, wie in den Nägeln, der Oberhaut, dem Haar und dem Fischbein.

Ein farbloses Kuhhorn, wovon die äusserste Oberfläche abgeschabt worden war, wurde zu einem feinen Pulver geraspelt, dasselbe mit wenigem Wasser (bei einem 24stündigen Verweilen unter Wasser entwickelte sich Schwefelwasserstoff) ausgewaschen, darauf durch Behandeln mit Alkohol und Aether von Fett befreit, bei + 130° getrocknet und durch Verbrennen analysirt. Nach Abzug von 0,43 Proc. Asche wurde es bei 2 Analysen, welche ich von 5 angestellten hier aufnehme, und welche das Maximum und Minimum im Kohlenstoffgehalt gaben, zusammengesetzt gefunden aus (C = 76,437):

Kohlenstoff	50,80	50,94
Wasserstoff	6,77	6,65
Stickstoff	16,30	16,30
Schwefel	2,65	2,65
Sauerstoff	23,48	23,48.

1) Scheik. Onderz. III, 292.

Der Schwefelgehalt wurde durch Behandeln mit Salpetersäure und Ausfällen mit Chlorbarium bestimmt. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit konnte, nachdem daraus die Baryterde mit Schwefelsäure ausgefällt worden war, keine Phosphorsäure entdeckt werden, dadurch, dass nach der gewöhnlichen Methode ein Eisenoxydsalz und dann Ammoniak zugesetzt wurden.

Diese Resultate berechnete er zu der Formel $C^{80}H^{128}N^{22}S^{2}O^{28}$, was aus $2(C^{40}H^{62}N^{10}SO^{14}) + NH^{2}$ zusammengesetzt sein kann, d. h. eine Verbindung von 2 Atomen schwefelhaltigem Bioxyprotein mit 1 Atom Amid, was auch nahe mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Das Horn wurde ein Paar Tage lang mit schwacher Salzsäure behandelt und dann Chlorbarium in die Lösung getropft, welches einen schwachen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gab, welcher 0,03 von 1 Proc. Schwefel entsprach, der unberücksichtigt bleiben konnte.

Das Verhalten des Horns zu chemischen Reagentien fand er mit denen übereinstimmend, welche ich nach meinen Versuchen in meinem Lehrbuche darüber angegeben habe.

Er liess eine grosse Menge von Horn mit einer Lösung von 1 Theil Kali in 29 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang stehen, wodurch ein grosser Theil davon aufgelöst wurde. Das Ungelöste wurde mit neuer Lauge übergossen und diese nach 24 Stunden wieder ab- und zu der ersten gegossen. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt. Sie gab beim Vermischen mit Essigsäure, bis das Alkali fast, aber nicht völlig gesättigt worden war, einen geringen Niederschlag, der nicht abfiltrirt werden

konnte. Daher wurde die trübe Flüssigkeit davon abgegossen, der Niederschlag zwischen Löschpapier ausgepresst und mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Er hatte alle Eigenschaften von Protein, aber zu einer Analyse war seine Quantität zu geringe.

Die davon abgegossene trübe Flüssigkeit wurde so lange mit Essigsäure vermischt, als sich dadurch noch ein Niederschlag bildete, welcher durch Filtriren abgeschieden werden konnte.

Er wurde mit Wasser gewaschen, so lange dieses sauer durchging, dann fing er an sich in dem Waschwasser aufzulösen, so dass sich dieses trübte, wenn es in die durchgegangene saure Flüssigkeit tropfte. Der Rückstand wurde ausgepresst, mit Alkohol und darauf mit Aether behandelt, bei + 130° getrocknet und analysirt. Er gab 0,059 von 1 Proc. Asche, und wurde zusammengesetzt gefunden (nach älteren Atomgewichten berechnet) aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,90	53,15	53,05	40	53,36
Wasserstoff	6,72	6,67	6,67	63	6,75
Stickstoff	15,97	16,53		10	15,45
Sauerstoff	24,41	23,65		14	24,44.

Es war also Bioxyprotein, wie schon van Laer und van Kerckhoff angegeben haben, und diese Analysen stimmen ganz mit denen überein, welche Scherer mit demselben Körper ausgeführt hat.

Wir haben S. 573 bemerkt, dass Protein, wenn seine Zusammensetzung nach richtigeren Atomgewichten berechnet wird, nur 60 Atome Wasserstoff enthält. Dasselbe gilt auch hier.

Tilanus gibt folgende Eigenschaften des Proteinbioxyds an: Es ist etwas löslich in Wasser, besonders in warmem, aber unlöslich in Alkohol und in

Aether. Von verdünnter Essigsäure wird es in der Wärme aufgelöst und nicht durch mehr hinzugefügte Essigsäure wieder gefällt. Wird die Lösung mit kaustischem Kali in kleinen Portionen nach einander vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so scheidet es sich in seiner Zusammensetzung unverändert wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf und die Lösung wird durch Wasser gefällt. Verdünnte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme auf. Starke Salpetersäure löst es ebenfalls auf und die Lösung wird durch Wasser niedergeschlagen.

Die Lösung in verdünnter Salpetersäure gibt folgende Reactionen: ***Kalihydrat*** gibt einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Kali wieder auflöst. Ammoniak verhält sich eben so. ***Schwefelsäure*** gibt einen weissen Niederschlag, der sich in der Wäume schwierig auflöst und sich beim Erkalten wieder ausscheidet. ***Salzsäure*** verhält sich ungefähr auf dieselbe Weise. ***Kaliumeisencyanür*** gibt einen hellgelben, und ***Kaliumeisencyanid*** einen noch reichlicheren Niederschlag. ***Zweifach-chromsaures Kali*** gibt einen gelben, ***Bleizucker*** einen weissen, ***Eisenvitriol*** einen braunen, ***essigsaures Kupferoxyd*** einen grünen, ***salpetersaures Quecksilberoxydul*** und ***Quecksilberchlorid*** einen weissen, und ***Platinchlorid*** einen gelben Niederschlag. Sie wird auch durch ***Gerbsäure*** gefällt.

Eine andere grössere Quantität von dem geraspeltem Horn wurde 10 Stunden lang mit starkem Holzessig gekocht. Das geléeähnliche Ungelöste wurde durch ein leinenes Tuch abgeseiht und die Flüssigdann durch Papier filtrirt.

Die Flüssigkeit wurde bis nicht zur völligen Sät-

tigung der Säure mit Ammoniak vermischt, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde auf ein Filtrum genommen, mit Wasser so lange gewaschen bis dieses nicht mehr dadurch sauer wurde, darauf mit Alkohol gewaschen und zuletzt mit Aether ausgezogen. Er war dann nach dem Trocknen schneeweiss. Er enthielt 1½ Tausendtheil Asche und 0,63 Proc. Schwefel, welcher auf nassem Wege bestimmt wurde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,36	51,25	40	51,45
Wasserstoff	6,59	6,46	64	6,72
Stickstoff	15,66	15,53	10	14,92
Schwefel	0,63			
Sauerstoff	25,76		16	26,93.

Tilanus nähert dieses der Zusnmmensetzung des Trioxproteins an, wovon es ein Hydrat sein würde. Aber er bemerkt, dass es sich davon in seinen Eigenshaften unterscheidet. Es ist z. B. unlöslich in Wasser, während sich Trioxyprotein darin auflöst.

In Essigsäure aufgelöst, zeigt es folgende Reactionen: Kali und Ammoniak scheiden es daraus ab, lösen es aber im Ueberschuss wieder auf. Schwefelsäure gibt einen Niedersehlag, der sich in mehr Säure nicht wieder auflöst, welcher aber von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird. Salzsäure gibt einen Niederschlag, der sich in reinem Wasser auflöst. Salpetersäure gibt einen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss der Säure wieder auflöst, aber durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen wird. Kaliumeisencyanür gibt einen weissen, und Kaliumeisencyanid einen grünen Niederschlag. Zweifach-chromsaures Kali verhält sich eben so. Bleizucker und Eisenchlorid fällen nichts, Quecksilber-

chlorid fällt wenig oder nichts. Platinchlorid gibt einen reichlichen Niederschlag. Durch Behandeln in Wasser mit Chlorgas bis zur völligen Sättigung und Auswaschen wurde ein Körper erhalten, der bei der Analyse einen Gehalt von 5,81 Proc. Chlor, 46,44 Proc. Kohlenstoff und 5,96 Proc. Wasserstoff enthielt, was er zu $C^{40}H^{62}N^{8}O^{17} + \ddot{C}l$ berechnet.

Diese Verbindung stiess nach längerer Aufbewahrung in einer verschlossenen Flasche beim Oeffnen derselben den Geruch nach chloriger Säure aus. Verdünntes kaustisches Ammoniak löste sie mit brauner Farbe auf und diese Lösung gab mit Essigsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher bei der Analyse 50,88 Proc. Kohlenstoff und 6,42 Proc. Wasserstoff gab.

Mit Benutzung der vorhandenen Analysen gibt er folgende Uebersicht von der Ungleichheit in der Zusammensetzung des Horns, Haars und Balenins:

	Horn		Haar		Balenin	
	Atome	Procente	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	80	51,2	53	50,12	106	51,91
Wasserstoff	128	6,5	82	6,33	164	6,56
Stickstoff	22	16,0	16	17,52	28	15,88
Schwefel	2	3,2	2	4,99	3	3,87
Sauerstoff	28	22,1	17	21;03	34	21,78.

Stoffe von Säugethieren. Bibergeil.

Müller [1]) hat ein altes, hartes sibirisches Bibergeil untersucht, welches dem Ansehen nach völlig echt war. Es enthielt 40,65 Proc. kohlensauren Kalk, also diesen in grösserer Menge wie gewöhnlich, was er aber von dem Wasserverluste ableitet, wodurch der Gehalt an festen Stoffen vergrössert werden musste. Es enthielt ferner 45,83 Proc. löslicher, stark nach Bibergeil riechender Stoffe, 2,256 Proc. Fett,

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 149.

welches durch Aether ausgezogen wurde, 1,8 Proc. in Wasser löslicher Stoffe, 8,13 Proc. in diesen Flüssigkeiten unlöslicher Körper.

Bezoare aus Lithofellinsäure.

Taylor [1]) hat Bezoare untersucht, welche Lithofellinsäure enthalten, und von denen er angibt, dass sie sich am meisten in dem Magen des Thiers finden sollen und zuweilen sehr gross werden. Er hat einen Bezoar gesehen, welcher 10 Zoll im Umkreise hatte, und er sucht darzulegen, dass sie nicht Producte von der Galle des Thiers sind, sondern von den Nahrungsstoffen desselben herrühren. Er vergleicht die Lithofellinsäure am nächsten mit Laurent's Pimarsäure. Wer jedoch Verwandlungsproducte der Galle behandelt hat, kann unmöglich verkennen, dass die Lithofellinsäure ein solches sei.

Alkohol liess ungefähr 2 Proc. von einem weichen kautschukähnlichen Körper zurück, welcher aber nicht Kautschuck war, indem er weder in Alkohol noch in Aether auflöslich war (Dyslysin?).

Man kann aus dem Alkohol einen grossen Theil von der Lithofellinsäure auskrystallisirt bekommen, und in der Lösung bleibt dann eine Portion von einem harzähnlichen Körper zurück, welcher nach den Verhältnissen, die er davon beschreibt, so viele Aehnlichkeit mit der Choloidinsäure. d. h. mit dem Gemenge von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, besitzt, dass man ihn dafür halten kann. Zur Begründung seiner Ansicht führt er an, dass er mit Flamme verbrennt und dabei keinen Geruch nach verbrannten Thierstoffen gibt. Es ist zu bedauern, dass er sich vorgenommen hatte, zu vertheidigen, *dass er nicht von der Galle herrühre*, weil er dadurch ab-

1) Phil. Mag. XXVIII, 192.

gehalten wurde zu prüfen, ***ob es sich so verhält oder nicht***, was durch richtige vergleichende Versuche leicht zu erforschen steht. Er verwirft den Namen Lithofellinsäure und nennt sie dafür ***resino-bezoardic acid.***

Stoffe von Vögeln. Vitellin im Ei. E. H. v. Baumhauer[1]) hat eine ausführliche Untersuchung des Vitellins angestellt, d. h. des eiweissartigen Körpers, welcher im Eigelb enthalten ist, und wovon ich im vorigen Jahresberichte, S. 912, Gobly's Analyse anführte. v. Baumhauer fand, dass Vitellin, welches auf nassem Wege abgeschieden wurde, dadurch dass er das vom Weissen befreiete Eigelb mit Wasser zu einer Emulsion zerrieb, die Häute abfiltrirte, mit Alkohol coagulirte, dann mit Alkohol und darauf mit Aether auswusch, einen weissen Körper zurückliess, welcher 4,6 Proc. Asche enthielt, die keinen kohlensauren Kalk eingemengt enthielt, sondern ganz und gar von $2\dot{C}a^3\ddot{\bar{P}} + \dot{C}a^2\ddot{\bar{P}}$ ausgemacht wurde, also völlig wie in Knochen, und nicht bemerkenswerth reicher an Phosphorsäure erhalten wurde, wenn der freie Phosphor vor dem Brennen mit Salpetersäure oxydirt worden war. Mehrere Verbrennungs-Analysen stimmten mit höchst geringen Abweichungen mit dem folgenden Resultat überein.

Kohlenstoff	52,910
Wasserstoff	7,290
Stickstoff	16,430
Phosphor	0,765
Schwefel	0,444
Sauerstoff	28,131.

Um inzwischen diesen Körper so rein wie möglich zu bekommen, wurde er mit Essigsäure behan-

1) Scheik. Onderzoek. III, 272.

delt, worin er sich nicht eben so leicht auflöste, als wenn es eine Proteinverbindung wäre. Er wurde darin wohl geléeähnlich, aber es war dann ein mehrstündiges Kochen erforderlich, um völlig gelöst zu werden. Die Lösung wurde dann von dem noch Ungelösten abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt, wobei es sich zeigte, dass sie eher ausgefällt war, als die Säure gesättigt worden war, was daher auch vermieden wurde. Der Niederschlag war weiss mit einem Stich ins Gelbe. Er wurde mit Wasser ausgewaschen, welches, als die freie Säure und das Ammoniumoxydsalz entfernt worden war, anfing trübe durchzugehen, weshalb er zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Aether behandelt und nun bei + 120° getrocknet wurde. Der grösseren Sicherheit wegen wurden 4 besondere Bereitungen ausgeführt und die Producte analysirt, welche übereinstimmende Resultate gaben:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,51	52,82	52,84	320	53,06
Wasserstoff	7,03	7,10	7,14	504	6,95
Stickstoff	15,63	15,43	15,36	80	15,66
Schwefel	0,47	0,34	0,44	1	0,44
Sauerstoff	24,36	24,31	24,22	108	23,89.

Die grosse Anzahl von einfachen Atomen vertheilt er so, dass er eine Verbindung von 8 Atomen Proteinprotoxyd mit 4 Atomen Wasser und 1 Atom Schwefel annimmt = $8(C^{40}H^{62}N^{10}O^{13}) + 4\dot{H} + S$. Phosphor wurde nicht darin gefunden. Die supponirte Zusammensetzung wird wohl schwerlich die richtige sein. Die Bestimmung des Schwefels auf trocknem Wege wird wahrscheinlich einen grösseren Schwefelgehalt darlegen, und ausführlichere Versuche werden zeigen, dass hier vielleicht zwei Stoffe gemengt oder

verbunden sind, deren einem der Schwefel angehört, die höhere Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen aber dem zweiten. In einem so schwierigen Gegenstande, wie diesem, zu richtigen Ansichten zu gelangen, ist nicht so leicht, und sicher müssen noch mehrere Entdeckungen vorangehen, ehe jene mit grösserer Zuverlässigkeit aufgestellt werden können. Inzwischen ist es immer ein grosser Vortheil, gute und sichere Analysen zu haben.

Der aus Essigsäure gefällte Körper vom Vitellin besitzt folgende Eigenschaften: Er ist fast ganz unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, aber er schlämmt sich leicht in reinem Wasser auf und geht durchs Filtrum. In Essigsäure quillt er zu einer Gallert auf und löst sich dann, wenn man die Masse verdünnt erhitzt. Er löst sich in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst und die Lösung durch Wasser getrübt. Starke Salpetersäure löst ihn mit gelber Farbe auf, welche in der Wärme orangegelb und beim Sättigen mit Ammoniak noch gelber wird.

Seine Lösung in Essigsäure wird weder durch Alkohol noch durch folgende Reagentien gefällt: Gerbsäure, Phosphorsäure, schwefelsaures Eisenoxyd, Alaun, schwefelsaures Zinnoxydul, Zinnchlorür, schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd. Dagegen wird sie gefällt: durch Kalihydrat und der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali auf; durch Ammoniak und der Niederschlag löst sich fast gar nicht im Ueberschuss; Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid geben gelbe Fällungen.

Mineralsäuren bringen Fällungen hervor, die sich wieder auflösen, wenn man mehr Säure hinzusetzt.

Basisches essigsaures Bleioxyd gibt einen reichlichen und das neutrale Salz einen sehr geringen Niederschlag. Zweifach-chromsaures Kali gibt einen gelben Niederschlag, Platinchlorid eben so. Salpetersaures Quecksilber fällt weiss, und Chlorgas scheidet weisse Flocken ab, die im Sieden zusammenbacken, und sich schwierig in Ammoniak auflösen.

Diese Reactionen weichen sehr von denen des Proteins ab, aber dagegen stimmen sie sehr gut mit denen des Bioxyproteins überein.

Kodweiss[1]) hat darzulegen gesucht, dass im Eieröl auch talgsaures Lipyloxyd enthalten ist, welches Gobley nicht unter den Bestandtheilen angegeben hat.

Milchzucker im Hühnerei.

Winckler[2]) untersuchte das Weisse in zwei Hühnereiern, welches nach dem gewöhnlichen Kochen ungewöhnlich dünn war, wie dieses zuweilen bei älteren Eiern der Fall ist. Es wurde völlig coagulirt, zerkleinert und mit Wasser ausgezogen, worauf dieses beim Verdunsten 8 Gran Milchzucker zurückliess.

Bebrüten des Eis.

Prevost und Morin[3]) haben eine sehr interessante Untersuchung über die Veränderungen angestellt, welche das Ei während des Bebrütens erleidet; die Resultate fallen jedoch so ganz und gar in das Bereich der Physiologie, dass ich hier nur auf die Abhandlung verweisen kann.

Xanthin, Guanin.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 920, Unger's Untersuchungen über das Verhalten des von ihm aus dem Guano ausgezogenen Xanthins zu Säuren an. Er hat diese Untersuchung weiter ausgeführt[4])

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 261.
2) Buchn. Repert. Z. R XLII, 46.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 249. 321.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 58.

und nun gefunden, dass es eine organische Basis ist, deren Namen er in *Guanin* umändert. Die dahin gehörenden Thatsachen sind fast ganz dieselben, wie die im vorigen Jahresberichte angegebenen.

Das Guanin besteht aus $C^{10}H^{10}N^{10}O^2 = NH^3 + C^{10}H^4N^8O^2 = gu$Ak. Es zeichnet sich durch einen grossen Gehalt an Stickstoff in dem Paarling aus, worin es Thein und Theobromin übertrifft. Gleichwie die Salze dieser haben auch die des Guanins die Eigenschaft, dass sie leicht durch Wasser zersetzt werden, die Base abscheiden und ein saures Salz in der Auflösung zurücklassen.

Guansäure. Unger [1]) hat ferner gefunden, dass Guanin durch Salzsäure und chlorsaures Kali in eine neue Säure verwandelt werden kann, welche er als einen höheren Oxydationsgrad von dem Radical der Lithensäure betrachtet, und welche er daher *Ueberharnsäure* nennt, die wir aber *Guansäure* nennen wollen, weil wir keine Sicherheit dafür haben, dass sie ein höheres Oxyd von demselben Körper ist, welcher mit Sauerstoff verbunden die Lithensäure bildet. Isomerisch und identisch ist keineswegs einerlei.

3 Theile Guanin werden genau mit 5 Th. chlorsaurem Kali vermischt, darauf 25 Th. Wasser und dann 30 Th. Salzsäure hinzugesetzt. Dabei bildet sich zuerst Guaninchlorammonium, dann wird die Masse fest und nun löst sich diese allmälig unter Entwickelung von chloriger Säure auf, wobei das Gemische bei + 25° erhalten werden muss. Nach 24 Stunden ist dann die Guansäure daraus angeschossen. Die Krystalle sind roth. Man löst sie in Am-

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LIX, 69.

moniak, welches mit einer grösseren Menge heissen Wassers vermischt worden ist, auf, setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, übersättigt das Ammoniak in der noch heissen Flüssigkeit mit Salpetersäure und filtrirt, wobei der Farbstoff mit Silberoxyd auf dem Filtrum zurückbleibt, so dass die Säure beim Erkalten aus der abfiltrirten Flüssigkeit farblos anschiesst. Von dem Guanin erhält man ungefähr 8 Proc. Säure.

Diese Säure krystallisirt in kurzen, rhombischen, zuweilen federähnlich vereinigten Prismen, ist farblos, glänzend, geruch- und geschmacklos, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, wobei sie viel Wasserhaltige Cyansäure gibt und eine schwer verbrennliche Kohle zurücklässt. Sie röthet Lackmus, löst sich wenig in kaltem Wasser, aber leicht in Ammoniak und fixen Alkalien.

Er fand 31,12 Proc. Kohlenstoff und 2,60 Proc. Wasserstoff, und beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurden Kohlensäuregas und Stickgas in dem Verhältniss wie 10:4 erhalten, wonach er die Zusammensetzung derselben zu $C^{10}H^{8}N^{8}O^{7} + 2\dot{H}$ berechnet, was 2 Atomen von dem Radical der Lithensäure mit 7 Atomen Sauerstoff entspricht $= 2(C^{5}H^{4}N^{4}) + 7O$. Die Guansäure ist eine schwache Säure. Sie schiesst beim Verdunsten ihrer Auflösung in Ammoniak wieder an. Ihre Salze von Baryt und Kalk sind in Wasser auflöslich. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich im Tageslichte nicht schwärzt, welcher aber schwierig 2 Mal auf einerlei Verbindungspunkt erhalten wird.

Bereitung der Lithensäure aus Guano.

Bensch [1]) schreibt zur Reinigung der Lithensäure aus Guano vor, dass man diesen mit Pottasche und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 206.

Kalkhydrat mehrere Stunden lang kocht, die erkaltete Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel filtrirt und unter Umrühren verdunstet, bis sie anfängt zu einem Brei zu erstarren, den man nach dem Erkalten zwischen Leinwand auspresst. Der ausgepresste Kuchen wird mit Wasser zerrührt und mit roher Salzsäure übersättigt. Die ungelöst bleibende Lithensäure wird dann ausgewaschen. Sie ist noch gefärbt und wird daher wieder in Kali aufgelöst, die Lösung zu einem Brei eingekocht und dieser ausgepresst. Der ausgepresste Kuchen wird mit seinem doppelten Volum Wasser unter fortwährendem Umrühren gekocht, die Masse ausgepresst, und dieses noch 3 Mal oder 4 Mal wiederholt, bis das lithensaure Kali, wenn man es in Kalilauge auflöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, eine farblose Säure gibt. Die ausgepressten Mutterlaugen werden eingekocht, bis sie zu einem Brei erstarren, den man auf ähnliche Weise behandelt. Man erhält jedoch auf diese Weise aus dem Guano nicht mehr als 2¼ Proc. reiner Lithensäure.

Stoffe von Fischen. Oleum jecoris Aselli.

Als Prüfung des Leberthrans (Oleum jecoris aselli) auf Echtheit hat Boudard [1]) angegeben, dass von rauchender Salpetersäure, wenn man sie in echten Leberthran tropft, sich jeder Tropfen mit einer Aureola von rother Farbe umgibt, die bald nachher in Rosenroth übergeht, was sich nicht in einem mit anderen Fischölen verfälschtem Thran zeigt. Diese Farbe ist ohne Zweifel ein Product der Einwirkung von der Salpetersäure auf den Farbstoff der Galle, welche, wie de Jongh gezeigt hat, in diesem Oel enthalten ist. Chevalier führt jedoch dabei an, dass das Oel aus einer frischen Dorschleber, welches

---

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II. 695.

Aether daraus auszieht, dieses Verhalten nicht zeigt. Dieses beweist aber nichts mehr, als dass der Körper, welcher sich durch die Salpetersäure roth färbt, nicht in dem Oel enthalten ist, welches durch Aether ausgezogen wird, worin im Uebrigen nicht die Methode besteht, nach welcher man dieses Oel bereitet.

Stoffe von Insecten.

Lithensäure in den Excrementen der Insecten.

J. Davy[1]) hat in dem Koth einer grossen Anzahl der von ihm untersuchten Insecten Lithensäure gefunden. Die Insecten gehörten mehreren verschiedenen Klassen an. Dagegen fand er in dem Koth von Spinnen keine Lithensäure, sondern anstatt dessen einen Körper, welcher alle Eigenschaften von Xanthic oxide besass.

Neuer Körper in der Cochenille.

Warren de la Rue[2]) hat in der Cochenille einen neuen krystallisirenden Körper gefunden, welcher auf folgende Weise erhalten werden soll: Nachdem aus einer Infusion von Cochenille der Farbstoff abgeschieden worden ist, wird die Mutterlauge zur Syrupdicke verdunstet, worauf sich daraus weisse kreideähnliche Körner absetzen, die auf einem warm gehaltenen Filtrum gesammelt und, nachdem das Liquidum davon abgetropft ist, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen werden. Darauf werden sie in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt. War die Lösung hinreichend concentrirt, so erstarrt sie zu einer Masse von feinen Krystallen, die sich nach dem Ablaufen der Flüssigkeit papierähnlich zusammenlegen und dann Seideglanz haben. Warren vergleicht sie mit dem krystallisirenden Körper, welchen Liebig aus Casein mit Kali (S. 638) erhalten hat, aber die Zusammen-

1) Edinb. new Phil. Journ. XL, 231. 335.
2) Phil. Mag. XXIX, 145.

setzung ist $= C^{18}H^{22}N^{2}O^{6}$; dessen ungeachtet zeigte dieser Körper bei einer Vergleichung vollkommen ähnliche physische Eigenschaften.

Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber bedeutend löslicher in siedendem. Er löst sich auch in Ammoniak auf, schiesst aber frei von Ammoniak daraus wieder an. Von Säuren wird er ebenfalls aufgelöst. Die Cochenille enthält davon nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Procent.

Verfälschte Cochenille.

Guibourt[1]) hat gezeigt, dass im Handel eine verfälschte Cochenille vorkommt, welche, nachdem der Farbstoff ausgezogen und angewandt worden ist, aller Wahrscheinlichkeit nach in eine starke Lösung von Campechenholz eingetränkt und nach dem Herausnehmen halb trocken mit Talkpulver geschüttelt wurde, um ihr den gewöhnlichen weissen Ueberzug zu ertheilen.

Stoffe von Weichthieren. Schnecken.

Braconnot[2]) hat die Schnecken (Limax) untersucht. Der Schleim welcher sie aussen umgibt, ist hauptsächlich der Gegenstand seiner Untersuchung gewesen. Seine Verhältnisse sind denen des Luftröhrenschleims, welchen Scherer untersucht hat (S. 640) höchst ähnlich, aber er zeigt auch bestimmte Verschiedenheiten. Dieser Schleim reagirt alkalisch und löst sich in vielem Wasser durch Schütteln zu einem dickflüssigen Liquidum auf. Diese Lösung wird nicht im Sieden coagulirt, so wie auch nicht durch Säuren, Galläpfelinfusion und durch Metallsalze gefällt. Wird der Schleim in gelinder Wärme eingetrocknet und dann mit Wasser übergossen, so nimmt er zuerst seine schleimige und durchsichtige Beschaffen-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 109.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 313.

heit wieder an, und darauf löst er sich in mehr Wasser wieder auf. Diese Eigenschaft verliert er, wenn man ihn einer Temperatnr von + 100° aussetzt. Er liefert viele Asche, welche kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält. Die Destillations-Producte enthalten Ammoniak. Von Alkalien und Kalkwasser wird er in grösserer Menge aufgelöst als von Wasser. Die Lösung sowohl in Wasser als auch in Alkali verändert sich ziemlich rasch in der Luft, und dann ist er nicht mehr fällbar durch Säuren, so wie er auch beim Verdunsten keinen Schleim mehr bildet. Eine Lösung in so wenig Wasser, dass sie keinen Schleim mehr bildete, wurde 3 Tage lang in der Luft stehen gelassen; sie wurde dabei dünnflüssig und coagulirte nun im Sieden zu einer Masse, welche ganz wie Eiweiss aussah.

Die Schnecken sterben, wenn man sie in ein schwach alkalisches Wasser eintaucht, rasch und werden darin durchsichtig, so dass man das ganze innere Gebäude des Thiers sehen hann, welches eine unzählige Menge von kleinen weissen Muskeln zeigt, und bald darauf ist das Thier in denselben klaren und farblosen Schleim verwandelt, welchen es an seiner Oberfläche ausschwitzt. Noch rascher geschieht dieses beim Kochen mit alkalisch gemachtem Wasser. Beim Kochen in reinen Wasser zieht sich der Körper der Schnecke zusammen, aber er löst sich nicht auf.

Wird das reine Wasser, womit die Schnecken gekocht worden sind, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kleinen Portionen Wassers nach einander behandelt, um die in Wasser leicht löslichen Stoffe auszuziehen, so bleibt ein Gemenge von Schleim und einem neuen Thierstoff zu- Limacin.

rück, welchen Braconnot *Limacin* nennt. Man löst den Rückstand in siedendem Wasser und filtrirt durch einen Trichter, welcher mit siedendem Wasser umgeben ist und bedeckt erhalten wird. damit das Filtriren langsam geschieht. Beim Erkalten setzt sich das Limacin in Gestalt einer weissen Masse ab, welche nach dem Trocknen erdig ist und sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lässt. Es wird noch einmal in siedendem Wasser aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten in weissen Flocken wieder daraus ab. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten noch etwas zurück, aber weniger rein, jedoch erdig. Es ist etwas löslich in kaltem Wasser, völlig neutral, auch in siedendem Alkohol löslich und bleibt nach dessen Verdunstung erdig zurück. Von Salzsäure wird es aufgelöst, ohne dadurch blau zu werden, und man kann die Säure davon abdunsten. In Wasser, welches ein wenig Alkali enthält, löst es sich sehr leicht auf, selbst in Kalkwasser; durch Säuren wird es daraus niedergeschlagen und in einem Ueberschuss derselben wieder aufgelöst. Die Lösung schwärzt, wenn man sie in einem silbernen Gefässe kocht, das Silber nicht. Die Lösung in Wasser wird gefällt: durch Gerbsäure, essigsaures Manganoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilberchlorid, aber sie wird nicht durch oxalsaures Ammoniak getrübt. Es gibt Ammoniak bei der trocknen Destillation und fault im feuchten Zustande, wie andere Thierstoffe.

Braconnot analysirte die Schnecken und fand darin:

Scheim von der eigenthümlichen Art	8,33
In Wasser lösliche aber in Alkohol unlösliche Stoffe	1,18
Limacin	unbestimmte Quantität
In Wasser und in Alkohol lösliche Stoffe	0,77
Grünes Fett, flüssiges Oel	0,15
Kalisalz von einer organischen Säure	Unbestimmt
Kohlensaures Kali	0,02
Chlorkalium und Chlornatrium	0,18
Schwefelsaures Kali	0,11
Kohlensauren Kalk	2,64
Phosphorsauren Kalk	0,67
Talkerde	0,23
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,05
Manganoxyd	0,01
Kieselsäure	0,01
Wasser	84,60
	98,95

Pflanzen-Cellulose in Weichthieren.

In der Arbeit, welche von Schmidt über die Gewebe der Weichthiere im vorigen Jahresberichte, S. 912, angeführt wurde, und deren eigentlicher rein physiologischer Endzweck die Aufnahme der speciellen Resultate verhinderte, hatte derselbe einen physiologisch sehr wichtigen Umstand dargelegt, nämlich dass bei mehreren von diesen niederen Thierklassen ein Zellgewebe vorkommt, welches keinen Stickstoff enthält und mit dem vegetabilischen Zellgewebe identisch ist. Die Richtigkeit dieses wenig erwarteten Umstandes ist von Löwig und Kölliker dargelegt worden, welche dieses Zellgewebe zusammengesetzt fanden aus:

	Schmidt	Löwig und Kölliker	
Kohlenstoff	46,19	43,40	43,20
Wasserstoff	6,63	5,68	6,16
Sauerstoff	47,18	51,32	50,64.

Die Analysen der letzteren stimmen in Bestreff des Kohlenstoffgehalts näher mit dem Pflanzenzellgewebe überein, wie die von Schmidt.

Schmidt [1]) hat, ungeachtet die letzteren richtig angeführt haben, dass die Entdeckung ihm angehört, es sehr übelgenommen, dass man seine Angabe als der Bestätigung bedürftig angesehen habe, er, welcher Physiologie bei Wagner und Chemie in dem Laboratorium zu Giessen studirt hätte. Es sieht jedoch, wenn Löwig's und Kölliker's Analysen die richtigen sind, was sie seien müssen, im Fall das in Rede stehende thierische Zellgewebe mit dem vegetabilischen identisch sein soll, so aus, als bedürften Schmidt's Versuche auch einer Berichtigung.

Korallen. Silliman d. J. [2]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Korallen ausgeführt. Das allgemeine Resultat derselben besteht darin, dass sie 3 bis 5 Procent von einem organischen Bindemittel enthalten, aber die Madreporen 5 bis 6½ Proc. Der übrige Theil ist kohlensaurer *Kalk*, welcher ¼ bis 2 Proc. vom Gewicht der Korallen an phosphorsauren Erden und Fluorüren enthalten kann. Diese wurden theils mit Kalkwasser und theils mit kaustischem Ammoniak ausgefällt und dann analysirt. Mehrere angestellte Analysen zeigen, dass sie nicht gleich gemengt sind. Ich will hier eine derselben als Beispiel anführen:

Kieselsäure	22,00
Kalkerde	13,03
Talkerde	7,66
Fluorcalcium	7,83
Fluormagnesium	12,48
Phosphorsaure Talkerde	2,70
Thonerde, eisenhaltig	16,00
Eisenoxyd	18,30.

Es ist also klar, dass diese Gebilde auch basi-

1) Journ. f. pract. Ch. XXXVIII, 433.
2) Edinb. new Phil. Journ. XL. 243.

sche Doppelsilicate von Kalkerde, Talkerde und Thonerde enthalten. Der organische Körper enthält ein ranziges Fett, welches sich wenig in Alkohol, aber leicht in Aether auflöst. Was im Uebrigen das organische Bindemittel war, wurde nicht genauer untersucht.

Krankheits-Producte.

Millon [1]) hat durch Versuche an Hunden dargelegt, dass Antimon nach dem Gebrauche antimonhaltiger Heilmittel lange Zeit im Körper zurückgehalten wird. Ein Hund, welcher 6 Wochen nach der unterbrochenen Anwendung des Antimon-Mittels untersucht wurde, enthielt noch eine bedeutende Quantität Antimon im Körper, besonders in der Leber, dem Fett und in den Knochen.

Struma.

Osswald [2]) hat den Inhalt einer Struma von einer 30 jährigen Frau analysirt und darin gefunden:

Cholesterin	40,0
Fett löslich in Aether	30,0
Albumin und Fibrin	28,0
Neutralen phosphorsauren Kalk	0,5
	98,5.

Knochenfrass.

v. Bibra [3]) hat eine interessante Untersuchung über cariöse Knochen ausgeführt. Aus dieser Untersuchung folgt, dass das Cariöse löslich und weggeführt wird, dass aber der noch übrige Theil seine Natur behalten hat und die chemische Zusammensetzung des Knochenknorpels unverändert geblieben ist. Die Knochenerde wird in einem grösseren Verhältniss weggeführt als der Knorpel, und in den Knochen, welche von Knochenfrass ergriffen sind, hat sich mehr Fett als in gesunden angesammelt.

1) Revue scient. et industr. XXVI, 36.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 263.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 356.

M. Schulze [1]) hat ein bei Nicrosis angesondertes Knochenstück analysirt, und die Resultate bestätigen das Angeführte.

Speichelsteine. Derselbe [2]) hat ferner Speichelsteine vom Pferd und Ochsen analysirt. Nro. 1 hatte sich im Ductus stenonianus bei einem Pferde, Nro. 2 in demselben Organ eines Ochsens, und Nro. 3 im Ductus Wirsungi anuo eines Ochsens gebildet.

	Nro 1	Nro 2	Nro 3
Kohlensaure Kalkerde	83,519	83,197	91,65
Phosphorsaure Kalkerde	7,972	5,840	—
Kohlensaure Talkerde	1,243	4,406	4,15
Organischer Stoff	6,164	2,248	3,00
Wasser	1,102	4,309	1,20

Harnsteine. Bley [3]) hat einen Harnstein von einer Frau analysirt, welcher bestand aus:

Albumin	10,00
Fett	5,00
Kohlensaurer Kalkerde	25,00
Kohlensaurer Talkerde	20,74
Oxalsaure Kalkerde	15,00
Harnsaurem Natron	2,50
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	15,00
Blasenschleim und Verlust	6,76.

Schaffer [4]) hat einen Blasenstein analysirt, welcher Cystin enthielt und bestand aus:

Cystin	9,90
Lithensäure	71,03
Lithensaurem Ammoniumoxyd	11,14
Phosphorsaurem Kalk	1,86
Phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	3,80
Fett	1,90
Wasser	0,91
	100,54.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 25.
2) Das. S. 29.
3) Archiv d. Pharm. XLVII, 171.
4) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 158.

Landerer [1]) hat einen Harnstein von einem Pelikan analysirt, welcher bestand aus:

Lithensäure, ammoniakhaltiger	81
Knochenerde	3
Kohlensaurer Kalkerde	8
Gelbem Fett	2
Alkohol- und Wasserextract	2
Chlorüren	4.

Das Zusammen-Vorkommen von freier Lithensäure und kohlensaurer Kalkerde ist ungewöhnlich. Vermuthlich war die Lithensäure zweifach-lithensaures Ammoniumoxyd.

Entdeckung geringer Quantitäten von Zucker im Harn.

van den Broek [2]) hat die angegebenen Entdeckungsmethoden des Zuckers im Harn geprüft und hat sie sämmtlich zur Entdeckung geringer Quantitäten unzuverlässig gefunden, weil der Harn Bestandtheile enthält, welche ähnliche Reactionen wie Zucker verursachen.

Trommer's Methode, welche in der Reduction von Kupferoxydhydrat zu Oxydul besteht, gibt mit zuckerfreiem Harn nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen gelbes Oxydul. Nach Runge's Verfahren durch Verdunsten mit Schwefelsäure wird gesunder Harn ähnlich braun, wie ein etwas zuckerhaltiger. Die Gährungsprobe gab auch mit gesundem Harn eine deutliche Entwickelung von Kohlensäure, welche von der Hefe gekommen sein mag, aber wie ist die Kohlensäure aus dieser Quelle von der einer geringen Quantität Zucker zu unterscheiden? Moore's und Hiller's Probe, nach welcher man das Alkoholextract mit Kalilauge kocht, brachte mit zuckerfreiem Harn eine zwar nicht eben so braune Färbung hervor, als wie mit schwach

1) Buchn. Rep. XLII, 53.

2) Scheik. Onderzoek. III, 492, und daraus im Journ. f. pract. Chemie XXXIX, 359.

zuckerhaltigem, aber der Syrupgeruch, welcher durch einen Zusatz von Salpetersäure entstehen soll, konnte nicht unterschieden werden.

Pettenkofer's Probe mit Schwefelsäure und Galle, welche dann eine blaue oder violette Farbe hervorbringen, gab dieselbe Färbung mit dem zuckerfreien Alkoholextract des Harns, woraus also folgt, dass uns noch ein zuverlässiges Reagens zur Entdeckung geringer Quantitäten von Zucker im Harn fehlt.

Aufbewahrung von Thierstoffen.

Auf den Anatomie-Sälen in Paris werden Leichen zu Dissectionen für die Studenten durch Einspritzen einer Lösung von schwefligsaurem Natron in die Pulsadern praeparirt. Dadurch wird bewirkt, dass sich die Leichen längere Zeit halten, aber doch nicht Fäulniss der entblössten Theile während eines länger dauernden Präparirens verhindert. Diesem Uebelstand hilft Sucquet[1]) dadurch ab, dass diese Theile in Chlorzink eingeweicht werden, welches ein zerfliessliches Salz ist. Hat die Fäulniss schon angefangen, so wird sie dadurch sogleich gehemmt.

Cotterau d. J.[2]) empfiehlt Thiere, welche zu wissenschaftlichen Endzwecken aufbewahrt werden sollen, in eine starke, mit Kalk gesättigte Lösung von Zucker zu legen. Dieses muss jedoch den Uebelstand haben, dass das eigenthümliche kohlensaure Kalksalz, welches in einer solchen Lösung gebildet wird, mit der Zeit auf dem Praeparate auskrystallisirt.

---

1) Revue scientif. et industr. XXV, 280.
2) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 593.



